



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro

Estudo de dois conjuntos de cálices em vidro provenientes da escavação arqueológica da Casa dos Bicos, Lisboa

~

Por

Maria Francisca de Vasconcelos Raposo Pulido Valente

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro
Área de especialização Cerâmica e Vidro

Orientador: Professora Doutora Márcia Vilarigues

Co-orientadores: Inês Coutinho e Teresa Medici

Monte de Caparica

2013

‘Copyright’ em nome de Maria Francisca de Vasconcelos Raposo Pulido Valente estudante da FCT/UNL e da UNL.

A Faculdade de Ciencias e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor’.

Agradecimentos

“Nós não somos responsáveis pelos resultados, apenas somos responsáveis por nos esforçarmos.” Pe. Nuno Tovar de Lemos.

Esta foi a frase que eu escolhi para representar estes anos que passei aqui na faculdade. Podemos sempre fazer melhor, é um facto! No entanto, muitas vezes só nos apercebemos disso depois da entrega de um trabalho, de um teste/ exame, de uma apresentação, entre outras. É sempre importante refletir sobre as nossas ações mas, não nos podemos auto penitenciar a vida toda, parece que há uma certa resistência em assumir que não somos perfeitos, condição da qual não podemos fugir.

Eu não sou exceção e saio com a consciência de me ter esforçado, mesmo que muitas vezes os resultados não tenham correspondido, no entanto alguém disse um dia que a melhor recompensa por fazer uma coisa é tê-la feito. Por este motivo considero que o dia em que eu concluir o mestrado será o dia de maior realização pessoal (mais que académico) por tudo aquilo que significou: noites em claro, cada dificuldade que tive que ultrapassar...

Quando entrei para a licenciatura não sabia qual a diferença entre um eletrão, um átomo e uma molécula, para mim eram coisas tão pequenas que nem se vêem a olho nu e, por isso, não era muito importante. Hoje, não só sei qual a diferença, como a crucial importância de cada um. Este é o dia da minha vitória, o dia em que posso olhar para trás e dizer “EU CONSEGUI!” e não teria conseguido sem a ajuda de:

- Amigos e familiares por sempre me terem ajudado a levantar nos momentos mais difíceis.
- João Cabral que sempre me ajudou e motivou no decorrer deste trabalho;
- Colegas como a Hélia Marçal, Tatiana Vitorino, Rita Araújo, Sara Canaveiro, André Rodrigues Pereira, Francisca Lourenço e Rita Joannaz de Melo pela ajuda e cumplicidade que soubemos construir.
- Colegas como a Raquel Marques, Luísa Baptista Fernandes, Andreia Mendos e Johanna Hermans (Conservação e Restauro de Bens Culturais, CRBC I) e Ângela Santos (Introdução à Conservação e Restauro, ICR 0) que me ajudaram a desenvolver o projeto no âmbito das disciplinas referidas;
- Todos os Professores que me acompanharam nestes anos todos, em particular à Professora Doutora Márcia Vilarigues (orientadora) pelo seu incentivo e por ter, sempre, acreditado nas minhas capacidades mesmo quando eu pensava não ser capaz; à Professora Teresa Medici (co-orientadora) pela preciosa orientação na parte da descrição e datação das coleções e por me ter ensinado a fazer desenhos arqueológicos; à Inês Coutinho (co-orientadora) com quem pude sempre contar no decorrer do projeto e pelas suas críticas, sempre construtivas; à Professora Augusta Lima com quem discuti algumas das melhores medidas de intervenção a tomar; ao Professor Robert Willey que acedeu, prontamente, ao pedido de reproduzir algumas peças das coleções;
- Ana Maria Afonso Martins e Cremilde Cascalheira a quem sempre recorri quando tive problemas burocráticos para resolver;

- Museu da Cidade (Dr.^a Manuela) e Camara Municipal de Lisboa, proprietários das coleções em estudo;
- Dr. Clementino Amaro (arqueólogo responsável pela escavação arqueológica da Casa dos Bicos), por se ter disponibilizado a deslocar-se à faculdade para que lhe pudéssemos fazer uma entrevista sobre as condições em que as peças foram encontradas;
- VICARTE, instituição que me acolheu;
- Daniela Gomes do CENIMAT que se disponibilizou, prontamente a fazer as imagens de SEM às amostras retiradas dos fragmentos;
- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse estar aqui hoje;

O meu MUITO OBRIGADA a toda a Faculdade de Ciências e Tecnologias-Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL) e em particular ao Departamento de Conservação e Restauro.

Resumo

De entre os inúmeros achados arqueológicos recolhidos durante a escavação arqueológica que ocorreu entre 1981 e 1982 na Casa dos Bicos em Lisboa (Portugal), foram encontrados múltiplos fragmentos de cálices em vidro. Neste trabalho foram estudadas duas coleções desses cálices; a mais antiga datada entre a segunda metade do séc. XVI e a primeira metade do séc. XVII inclui sete pés de cálices em vidro silicatado sodo-cálcico (9-16 % de Na_2O) e a mais recente data dos séc. XVII-XVIII (1690-1755) e compreende quarenta e oito fragmentos de pés em vidro com elevado teor de chumbo (25,0-38,8 % de PbO). Este estudo teve como objectivo identificar possíveis centros de produção e avaliar a estabilidade química destes objetos.

A composição dos fragmentos de vidro foi obtida pela técnica analítica de μ -EDXRF (micro fluorescência de raios-X dispersiva de energias). Foram também estudados os produtos de corrosão pelas técnicas de microscopia ótica, FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e SEM (microscopia electrónica de varrimento).

Após a comparação formal e das composições químicas dos vidros em estudo com a informação existente na literatura científica, concluiu-se que a coleção do séc. XVI-XVII tem uma proveniência desconhecida e que a coleção do séc. XVII-XVIII terá sido produzida em Inglaterra.

Os vidros estão quimicamente estáveis. Alguns fragmentos não apresentam qualquer evidência de deterioração, enquanto outros apresentam múltiplas camadas iridescentes, picado, fissuração e crostas opacas com uma cor que pode variar desde o branco ao preto passando pelos diversos tons de castanho. Sugere-se que esta observação se deva às diferentes características ambientais existentes no compartimento arqueológico e às diferentes composições químicas dos vidros.

Abstract

Among the several archaeological findings collected from the archaeological excavation that occurred between 1981 and 1982 at Casa dos Bicos in Lisbon (Portugal), multiple fragments of glass goblets were found. In this work two collections of these glass goblets were studied: the oldest is dated between the second half of the XVI century and first half of the XVII century and it includes seven stem in soda lime silica glass (9-16 w% of Na₂O), and the latest is dated from the centuries XVII-XVIII (1690-1755) and it includes forty eight fragments of stem in glass with high content of lead (25,0 to 38,8 w% of PbO). This study aimed to identify possible production centers and evaluate the chemical stability of these objects.

The glass fragments composition was obtained through analytical technique of μ -EDXRF (micro Energy Dispersive X-Ray Fluorescence). The corrosion products were also studied using optical microscopy, FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and SEM (scanning electron microscopy).

After the comparison of the forms and the chemical compositions of the glasses studied with the information collected from the scientific literature, it was possible to establish that the collection of the 16th-17th century has an unknown production center origin and that the collection of the 17th-18th century was probably produced in England.

The glasses under study are chemically stable. Some fragments show no evidence of deterioration, while others present multiple iridescent layers, pitting, cracking and opaque crusts whose color can go from white to black, passing through the various tones of brown. It is suggested that this observation is due to both the different environmental characteristics of the archaeological compartment where the glasses were found and also the different chemical glass compositions.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice de figuras	vii
Índice de tabelas	viii
1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização histórica	1
1.1.1. O vidro na Europa (séc. XVI-XVIII)	3
1.1.2. O vidro em Portugal (séc. XVI-XVIII)	6
1.2. Corrosão do vidro arqueológico	7
2. Descrição das coleções	10
2.1. Coleção do séc. XVI-XVII	10
2.2. Coleção do séc. XVII-XVIII	11
3. Análise da composição química dos vidros e produtos de corrosão	13
3.1.1. Composição do vidro da coleção do séc. XVI-XVII	14
3.1.2 Composição do vidro da coleção do séc. XVII-XVIII	17
3.2 Compostos de alteração	18
3.2.1. Coleção do séc. XVI-XVII	18
3.2.2. Coleção do séc. XVII-XVIII	21
4. Proposta de conservação e exposição	23
5. Conclusões	25
6. Referências	26
7. Anexo 1 (Corte e planta da Casa dos Bicos)	29
8. Anexo 2 (Excerto da entrevista a Dr. Clementino Amaro)	30
9. Anexo 3 (Tabelas de datação formal das coleções)	36
10. Anexo 4 (Ilustração dos termos utilizados na descrição das peças)	39
11. Anexo 5 (Características dos equipamentos)	40
12. Anexo 6 (Composição dos vidros com o desvio padrão à média)	42
13. Anexo 7 (Imagens de SEM-DES)	44
14. Anexo 8 (Identificação das morfologias de deterioração)	46
15. Anexo 9 (Espectros de FTIR)	48
16. Anexo 10 (Procedimentos de conservação)	49
16.1. Materiais	49
16. 2. Métodos	50
17. Anexo 11 (Resultado do preenchimento de lacuna)	51

Índice de figuras

Figura 1.1: À esquerda encontra-se o mapa, adaptado do Googlemaps, onde está assinalada a Casa. À esquerda um excerto do painel de azulejos intitulado: Grande panorama de Lisboa, pertencente ao Museu Nacional do Azulejo onde está retratada a fachada da Casa dos Bicos como seria no período pré-Terramoto.....	1
Figura 1.2: Corte da A-B Casa dos Bicos onde se pode identificar o tardo norte que dá para a Rua Afonso de Albuquerque; assinalado a encarnado está a zona de frio.....	2
Figura 3.1.1.1: Gráfico com as percentagens mássicas do óxido de sódio versus óxido de potássio onde estão assinaladas as amostras referentes aos vidros com elevado teor de potássio.....	14
Figura 3.1.1.2: Teor mássico de potássio em função da concentração mássica do óxido de cálcio.....	15
Figura 3.1.1.3: Percentagem mássica de alumina versus sílica onde estão assinalados, com um círculo, os exemplares pertencentes ao conjunto II, BTA significa <i>Baixo Teor de Alumina</i> e MTA <i>Moderado Teor de Alumina</i> . A classificação das concentrações é feita por Lima et. al (2012).....	16
Figura 3.1.2.1: A) Concentrações de sílica versus óxido de chumbo. B) Concentrações de óxido de potássio versus óxido de chumbo.....	17
Figura 3.2.1.1: A) Camada iridescente paralela à superfície do vidro intacto em destacamento (LCB_0012); B) A remoção da fita adesiva provocou o destacamento da camada iridescente deixando o vidro não corroído à vista onde se pode verificar que a superfície do mesmo é muito irregular (LCB_0003); C) camada em forma hemisférica Iridescente sob crosta de corrosão que apresenta um aspeto marmoreado, branco e castanho com veios escuros (LCB_0004).....	18
Figura 3.2.1.2: A) Fotografia de secção transversal em SEM que ilustra a fissuração das subcamadas de corrosão no picado (LCB_0004), B) Imagem de microscópio ótico em secção transversal que ilustra a morfologia e extensão do picado (LCB_0003) e C) fotografia de superfície em lupa binocular. Esta imagem ilustra o aspeto do vidro com o efeito picado (LCB_0003).....	19
Figura 3.2.1.3: Mapeamento elementar em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0003. Vidro sódico com um teor moderado de alumina. 1) Vidro intacto; 2) Camada hidratada; 3) Crosta de corrosão.....	20
Figura 3.2.1.4: Mapeamento elementar em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0037. Este é um vidro silicatado sodo-cálcico com elevado teor de potássio e alumina moderado.....	20
Figura 3.2.1.5: Mapeamento elementar em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0041. Este é um vidro silicatado sodo-cálcico com um teor elevado de alumina.....	21
Figura 3.2.2.1: Mapeamento elementar em SEM sobre secção transversal. À direita está representada a amostra LCB_0007 e à esquerda a amostra LCB_0013.....	22
Figura 3.2.2.2: Mapeamento elementar em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0014 onde se pode observar o aumento de concentração do PbO e do SiO ₂	22
Figura 4.1: Proposta expositiva (vitrina e ecrã de televisão encastradas na parede) com os desenhos arqueológicos atrás das peças, fixados à parte de trás.....	24
Figura A: Planta da Casa dos Bicos com o corte A-B assinalado bem como a zona de frio (a encarnado).....	29
Figura B.1: Espectro de FTIR, representativo das camadas de corrosão da coleção do séc. XVI-XVII.....	49
Figura B.2: Espectro de FTIR, representativo das camadas de corrosão da coleção do séc. XVI-XVII.....	49
Figura D: Preenchimento de lacuna (à esquerda) e desenho arqueológico (direita).....	52

Índice de tabelas

<u>Tabela 2.1:</u> Exemplos da coleção do séc. XVI-XVII.....	10
<u>Tabela 2.2:</u> Exemplos da coleção do séc. XVII-XVIII	11
<u>Tabela 3.1:</u> Média da composição química dos cálices do séc. XVI-XVII	13
<u>Tabela 3.2:</u> Média da composição química dos cálices do séc. XVIII.....	14
<u>Tabela A.1:</u> Tabela de datação formal da coleção do séc. XVI/ XVII.....	37
<u>Tabela A.2:</u> Tabela de datação formal da coleção do séc. XVII/ XVIII.....	37
<u>Tabela B:</u> Ilustração dos termos utilizados para a descrição formal dos objetos.....	40
<u>Tabela C.1:</u> Diferença entre as concentrações elementares dadas pelos fornecedores (CMOG) e a quantificação feita no WinAXIL® em (m/m) %.....	41
<u>Tabela C.2:</u> Diferença entre as concentrações elementares dadas pelos fornecedores (SGT) e a quantificação feita no WinAXIL® em (m/m) %.....	41
<u>Tabela D.1:</u> Composição dos vidros com o desvio padrão à média da coleção do séc. XVI-XVII.....	43
<u>Tabela D.2:</u> Composição dos vidros com o desvio padrão à média da coleção do séc. XVII-XVIII.....	44
<u>Tabela E:</u> Esquema com as imagens de SEM-EDS de todas as amostras analisadas.....	45
<u>Tabela F.1:</u> Morfologia das crostas de deterioração (coleção do séc. XVI-XVII).....	47
<u>Tabela F.2:</u> : Morfologia das crostas de deterioração (coleção do séc.XVII/ XVIII).....	47

1. Introdução

Com o intuito de integrar a Casa dos Bicos na XVII Exposição Europeia da Arte, Ciência e Cultura (entre 1981 e 1982) procedeu-se à escavação arqueológica da mesma, com remoção total do interior da casa. Do espólio recolhido fazem parte inúmeros fragmentos de cálices em vidro, dos quais duas coleções foram objeto de estudo neste trabalho.

Com base na morfologia dos objetos (com particular atenção aos pés), a mais antiga está datada entre a segunda metade do séc. XVI e a primeira metade do séc. XVII e inclui sete pés de cálices, enquanto a mais recente está datada entre 1690 e 1755 e compreende quarenta e oito fragmentos de pés de cálices em vidro plumbico.

Um dos principais objetivos deste projeto é a determinação da composição química dos fragmentos, uma informação que pode ajudar na identificação da sua proveniência e datação. O trabalho foi levado a cabo numa perspetiva interdisciplinar em que a vertente da contextualização histórico-artística se cruza com a vertente analítica levando a uma maior compreensão dos materiais e técnicas aplicadas no fabrico das peças.

Foi ainda objetivo deste trabalho estudar a caracterização dos produtos de deterioração do vidro para se proceder a uma proposta de exposição, acondicionamento e conservação adequada às coleções.

1.1. Contextualização histórica

A Casa dos Bicos, também conhecida como Casa Brás de Albuquerque (nome dos nobres proprietários) ou Casa dos Diamantes, está datada de 1523 e reflete a mudança de gosto no panorama da arquitetura civil renascentista remanescente. A Casa foi estrategicamente edificada na margem Norte do rio Tejo em Lisboa, na Rua dos Bacalhoeiros junto a um dos maiores portos ocidentais da época, à semelhança de outros nobres edifícios, visto que esta zona era o centro político e económico da altura (ver figura 1.1.) [1, 2, 3].

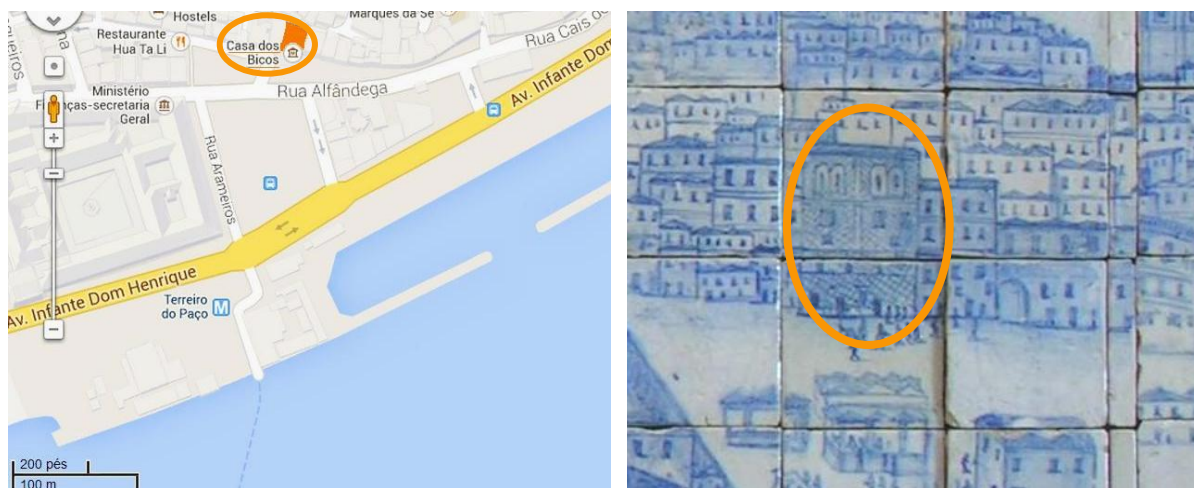


Figura 1.1.: À esquerda encontra-se o mapa, adaptado do Googlemaps, onde está assinalada a Casa. À direita um excerto do painel de azulejos intitulado: Grande panorama de Lisboa, pertencente ao Museu Nacional do Azulejo onde está retratada a fachada da Casa dos Bicos como seria no período pré-Terramoto.

No séc. XVII a zona ribeirinha da cidade tinha ruas estreitas, becos e escadas, passando a ser considerada, a partir da introdução do coche, uma zona menos nobre, perdendo a sua importância para a zona do Bairro Alto. Esta, para além das melhores condições de tráfego, era uma zona bem

arejada, fator relevante no que toca ao combate das epidemias. Desta forma, a Casa dos Bicos foi perdendo o seu estatuto e passou a ser alugada [1].

Com o Terramoto de 1755, este edifício, de características únicas no nosso território, fica limitado aos dois andares inferiores (antigas lojas), os quais serão preservados pela reconstrução pombalina como uma reminiscência quinhentista com uma função comercial [1,2].

No século XIX, quando a família Albuquerque se desfaz da Casa, passa a tutela do edifício a um bacalhoeiro que o transforma num simples armazém de bacalhau. Mais tarde, em 1910, o edifício foi classificado como Monumento Nacional pelo IGESPAR (*Instituto de Gestão do Património Arquitetónico e Arqueológico*) e, posteriormente (1955), adquirido pela Câmara Municipal de Lisboa em estado de abandono [2].

Entre 1981 e 1982 decorreram trabalhos arqueológicos, que consistiram na remoção total do interior da casa. As coleções que foram estudadas neste projeto de investigação foram encontradas num compartimento intitulado *zona de frio* que se encontrava selado com uma pedra (ver corte da Casa, figura 1.2. em baixo e figura A (planta da Casa) em anexo 1, página 29) [2].

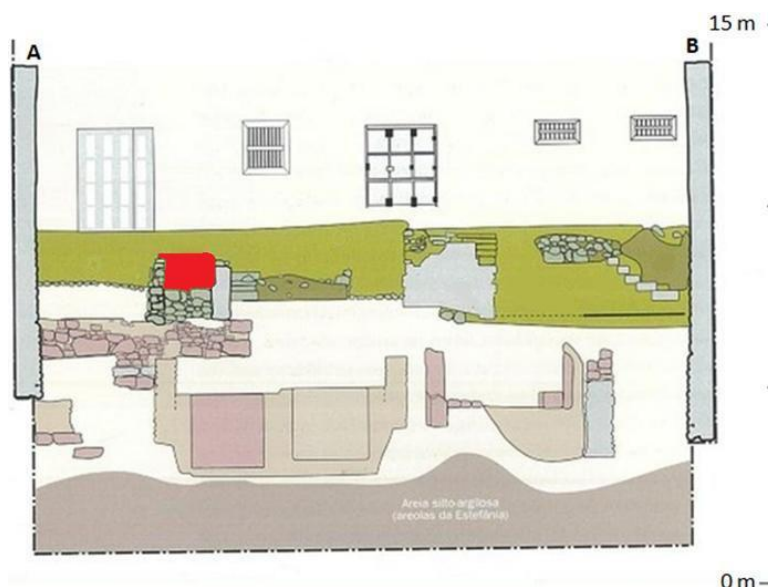


Figura 1.2.: Alçado do corte A-B da Casa dos Bicos onde se pode identificar o tardo norte que dá para a Rua Afonso de Albuquerque; assinalado a encarnado está a zona de frio [2].

Com as coleções de cálices foram também descobertos, por exemplo, faianças, porcelanas, azulejos, potes e, entre outros *entulhos*, escamas de peixe e calça. Encontraram-se algumas peças intactas e outras em que se percebe que foram partidas no momento em que são lançadas para dentro do compartimento. Na opinião do Dr. Clementino Amaro (arqueólogo responsável pela escavação arqueológica), não havia qualquer evidência das peças terem sido colocadas no compartimento depois do terramoto de 1755 por não haver vestígios de incêndio, como cinzas. No compartimento existiam zonas que estavam completamente enlameadas e outras mais secas. Todos os achados ficaram desde então sob tutela do Museu da Cidade (ver excerto da entrevista, anexo 2, página 30) [2].

Em 1983, deu-se o polémico restauro do edifício, ao qual lhe acrescentaram os dois últimos andares com a finalidade de o integrar na XVII Exposição Europeia da Arte, Ciência e Cultura [1, 2]. Em 1987-2002 é ocupado pela Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses e desde 2007 é a sede da Fundação José Saramago [1].

1.1.1. O vidro na Europa (séc. XVI-XVIII)

Veneza ou, mais concretamente, Murano, tornou-se o maior centro de produção de vidro na Europa por volta dos meados do séc. XI. O estilo do vidro veneziano, aleado à alta qualidade e técnica, foi um sucesso tão grande que se disseminou rapidamente por toda a Europa Ocidental. Os próprios vidreiros de Murano, no séc. XVI-XVII, deixavam ilegalmente a cidade para abrirem as suas próprias casas de produção de vidro em países como a Alemanha, Bélgica (Antuérpia), Holanda (Amsterdão), Espanha, Eslovénia, norte de França e Inglaterra [4 -10].

Desta forma, é difícil atribuir um local de produção a uma peça pelas suas características tipológicas, já que os métodos de produção, formas e técnicas decorativas venezianas eram utilizadas para produzir as imitações ou, como ficaram conhecidas, vidros estilo *façon de Venise* [4, 5, 11]. Por este motivo o estudo da evolução das composições de vidro é relevante. A natureza das matérias-primas e o tratamento a que foram submetidas são os principais fatores que influenciam a composição do vidro. Note-se no entanto que, em alguns casos, produções diferentes utilizaram composições tão semelhantes que a sua distinção só é possível pela análise dos elementos minoritários ou elementos traço [4, 6].

Os vidros ocidentais do séc. XVI têm uma composição sodo-cálcica ou potássica e são produzidos a partir de areias ou quartzo (fonte de sílica), cinzas de plantas (como fundente) e compostos corantes ou descolorantes (como MnO_2 - pirolusita), e que são introduzidos no vidro devido às impurezas das matérias-primas ou propositadamente [6, 11-13]. No que se refere à qualidade, o vidro veneziano pode ser dividido em três grupos: *cristallo* (qualidade elevada, parecida com o cristal de rocha natural, muito transparente, incolor e sem defeitos), *vitrum blanchum* (de qualidade e transparência intermédia) e *vetro comune* (vidro comum, levemente colorido) [4, 11].

A produção do vidro *cristallo* iniciou-se em meados do séc. XV e teve uma composição constante até ao séc. XVII. Este vidro era produzido a partir de matérias-primas muito puras como os seixos de quartzo, de elevada pureza, provenientes das margens do rio Ticino (Itália do norte), e as cinzas importadas da Síria (Levante) que eram devidamente lavadas para remover as impurezas que dão cor ao vidro [4, 6, 11, 12, 14]. Este tipo de vidro é caracterizado por ter um elevado teor de óxido de sódio com, aproximadamente, 17 (m/m) % e reduzido teor de MgO (1,5 (m/m) % em média), Fe_2O_3 (abaixo de 0,5 (m/m) %), Al_2O_3 (inferior a 2 (m/m) %, em geral, inferior a 1 (m/m) %), K_2O (3 (m/m) %, em média) e CaO (5 (m/m) % em média). A sua produção permaneceu constante e em segredo durante algum tempo [4, 11]. Os teores de ferro inferiores a 0,5 (m/m) % têm sido atribuídos à lavagem das areias utilizadas no fabrico do vidro. Já o manganês pode ser adicionado deliberadamente para tornar o vidro mais incolor (compensando a cor conferida pelo ferro), ou como impureza das matérias-primas (quando a sua concentração é inferior a 1 (m/m) %). Quando os teores de ferro e manganês são, aproximadamente, os mesmos, pode afirmar-se que houve uma tentativa deliberada de descolorar o vidro [4, 7]. No procedimento de purificação das cinzas, para além da

eliminação de óxidos metálicos (responsáveis por dar cor ao vidro), também eram removidos compostos alcalino-terrosos e alumina que conferiam maior estabilidade química à rede vítrea. Desta forma, os vidros ficavam mais claros e transparentes mas, também, estavam mais susceptíveis à deterioração química [4, 11, 12].

O vidro *cristallo* produzido em Antuérpia é muito semelhante ao vidro *cristallo veneziano*, no entanto as concentrações de alguns compostos como o K_2O (4 (m/m) %), MgO (1 (m/m) %) e Al_2O_3 (1 (m/m) %) é diferente [6].

O *vitrum blanchum* tem uma qualidade inferior ao *cristallo* devido, provavelmente, à baixa pureza das matérias-primas, como o uso de cinzas não lavadas. Tem um teor de Na_2O de cerca de 13,3 (m/m) % e um maior teor de óxidos divalentes como o magnésio (3 (m/m) %) e o cálcio (10 (m/m) %), sendo que a concentração de K_2O é semelhante à do vidro *cristallo* (2-3 (m/m) %). Este tipo de vidro foi produzido, em Veneza, entre o séc. XIV e o séc. XVI [11].

Numa escavação em Londres foi encontrado vidro datado do séc. XVII com a mesma composição do *vitrum blanchum veneziano* mas a concentração de potássio era elevada (5-7 (m/m) %), tendo sido verificado o mesmo resultado em Amesterdão (K_2O entre 4,4 (m/m) % e 5,6 (m/m) %), Espanha e Áustria [6, 7, 11]. Conforme está escrito na literatura [5], este vidro era produzido a partir de uma mistura de cinzas de plantas costeiras e cinzas de madeira. A composição dos vidros provenientes de Antuérpia é muito semelhante ao *vitrum blanchum* e mostra uma abundância constante dos compostos alcalinos ($K_2O + Na_2O = 20-21$ (m/m) %) e uma concentração de CaO e MgO de 10 (m/m) % e 3 (m/m) %, respetivamente [6].

Os vidros *façon de Venise* têm, no geral, um teor de alumina inferior a 2,5 (m/m) % com a exceção do vidro proveniente da Toscana (entre 4,1 (m/m) % e 4,6 (m/m) %). O elevado teor de Al_2O_3 pode dever-se à presença da sílica feldspática [4].

As diferentes composições encontradas devem-se, provavelmente, à diversidade de matérias-primas utilizadas nos diferentes centros de produção. A composição das cinzas de plantas é influenciada pela espécie da planta, pelas condições geológicas e climáticas e pela forma como foram incineradas. Nas regiões costeiras eram utilizadas plantas halófitas, adaptadas para viverem próximo do mar por tolerarem a salinidade. A cinza destas plantas era mais rica em soda, enquanto no interior eram preferidas cinzas derivadas de plantas de floresta, as quais contêm um teor mais elevado de potássio [12, 14, 15].

As cinzas de plantas salinas provenientes do Levante, *allume catino*, têm cerca de 41 (m/m) % de Na_2CO_3 (3 (m/m) % de K_2O para 14 (m/m) % Na_2O), enquanto as espanholas (*barilla*), contêm entre 25-30 (m/m) % (onde o teor mássico de K_2O é cerca de metade da concentração mássica de Na_2O , tipicamente 8 (m/m) % de K_2O para 12 (m/m) % de Na_2O) e as cinzas francesas, ou *vareque* (plantas costeiras provenientes do Sul de França), contêm 10-15 (m/m) % [11, 13, 15]. Há registos que comprovam que os Países Baixos utilizavam cinzas importadas de Espanha e que, em 1621, Robert Mansell importavam *barrila* para Inglaterra em grande escala [6, 14]. Alguns autores afirmam que, no séc. XVI, os vidreiros de Antuérpia utilizavam as mesmas receitas e matérias-primas que os vidreiros de Londres, Amesterdão, Áustria, alguns locais do norte de França e Espanha usavam no séc. XVII, já que as composições são muito idênticas [6, 11].

Existem registos documentais que comprovam que vidreiros fundiam e davam forma ao vidro a partir de uma mistura de fragmentos de vidro com as matérias-primas [15, 16].

No período em estudo Antuérpia era um centro de produção de vidro tipo *façon-de-Venise* muito importante, sedo que vidreiros locais e italianos, beneficiavam de privilégios concedidos pelas autoridades para garantir o sucesso do negócio [6, 11, 16].

A partir de 1537, a cidade de Antuérpia passa a ser, assim como Lisboa, um dos principais portos da Europa, e já tinha uma população abastada que podia comprar objetos luxuosos como o vidro e matérias-primas para a produção de vidro local, provenientes de Veneza, trazidos pelos comerciantes genoveses e venezianos [6, 11, 16]. Em 1558, o italiano Pasquetti, um comerciante proveniente de Brescia [6], fundou com muito sucesso a primeira casa de produção de vidro *à la façon de Venise*. Há também registos que comprovam que, para além do vidro *cristallo veneziano* e *vetro blanchum*, havia vidro sodo-cálcicos silicatados de produção local [16].

Em 1560, começou uma crise económica, religiosa e política em Antuérpia que levou ao encerramento do rio Scheldt em 1585, provocando uma interrupção das rotas comerciais e à deslocação de artistas para outros países como a Holanda. Esta situação fez com que Amesterdão, que também era uma área urbana culturalmente rica, melhorasse a sua produção de vidro [6, 14].

Em Londres, mestres vidreiros produziram vidro *à la façon de Venise* desde a 2ª metade do séc. XVI. Contudo, o vidro existente em Inglaterra provinha principalmente de França. A impopularidade do vidro local devia-se à destruição das florestas para a obtenção de combustível (usando cerca de 130 toneladas de lenha por mês) e, embora tivesse uma composição semelhante ao vidro *cristallo*, tinha uma reduzida qualidade [6, 8, 17, 18].

Em Inglaterra, perto do ano de 1567, Jean Carré (vidreiro proveniente de Lorena e mercante na Antuérpia) obtém uma licença de 21 anos para abrir uma casa de produção de vidros em Londres com a intensão de criar vidro industrial Inglês, usando para isso a *barilla* como fonte de soda em detrimento do óxido de potássio [6, 8, 17]. Em 1572, depois de Carré morrer, Verzelini, que nasceu em Itália e trabalhou vários anos na Antuérpia, assumiu a casa de produção de vidros Crutched Friars [6].

Em 1615, o rei James I emite uma proclamação a proibir o uso de madeira como combustível na indústria vidreira já que era solicitada por diversas indústrias e, principalmente, porque se destinava à construção naval. Com a mudança tecnológica que leva à substituição da lenha pelo carvão, os centros de produção de vidro deslocam-se para bairros como Stourbridge e Newcastle onde o carvão é prontamente disponibilizado [8, 17- 19].

Em meados do séc. XVII dá-se um desenvolvimento tecnológico na Boémia que introduziu um novo tipo de vidro - o vidro alcalino-misto - com cerca de 10 (m/m) % de Na_2O e o mesmo teor mássico de K_2O , e um descolorante melhor que o Mn_2O – o arsénio (As_2O_5) que também é um óptimo afinante. Esta mudança composicional tornou o vidro apto à gravação e ao corte. Estas descobertas introduziram uma mudança no gosto Europeu fazendo com que os mestres vidreiros venezianos comesçassem a produzir vidro alcalino-misto a partir de 1680, recorrendo a fritas de vidro ou *rotti di Boemia* [14, 19].

Em Inglaterra, a criação em 1673 da primeira casa de produção de vidros – Savoy - por George Ravenscroft (antigo mercador de vidro veneziano), com a intenção de desenvolver um tipo de vidro novo muito puro como o cristal de rocha natural utilizando matérias-primas Inglesas, impulsionou o desenvolvimento do vidro plumbico-potássico incolor [14, 17, 20]. Este projeto iniciou-se em 1674, data da aquisição da patente por Ravenscroft, que incluía: *flint* (cristal de quartzo), areias, bi-tartarato de potássio ($KC_4H_5O_6$, produto da indústria vinhateira que é precipitado durante a fermentação e armazenamento do vinho), borato de sódio ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e salitre (nitrato de potássio - KNO_3 , para prevenir a formação do chumbo metálico durante a cozedura do vidro, o que destrói o cadinho). Embora não haja provas documentais que comprovem a utilização do chumbo, é genericamente aceite que este tivesse algum teor de PbO e é amplamente admitido que Ravenscroft aumentou a sua concentração para 30 (m/m) % para resolver o problema da fissuração espontânea que se devia aos compostos de enxofre emitidos pelas brasas dos fornos de vidro [7, 8, 12, 18- 21].

Inicialmente, o cristal, nome dado a este tipo de vidro plumbico, apresentava várias colorações como cinzento, verde e amarelo, resultantes de impurezas na massa vítrea à qual terá sido adicionado arsénio para fazer a descoloração [8, 12, 18].

Esta descoberta popularizou-se devido às suas características: índice de refração elevado, boas propriedades sonoras, facilidade de corte e polimento, morfologia simples das peças e porque, por mais espessa que fosse a peça, permaneceria sempre transparente [8, 12, 18, 20]. Após a expiração da patente de Ravenscroft em 1681, a técnica de produção deste vidro espalhou-se rapidamente por toda a Inglaterra e para o resto da Europa, sendo que já há vestígios desta produção em Groningen, uma fábrica de vidro na Holanda que trabalhou entre 1680-1690 [19].

A datação do vidro de chumbo feita por Barrington Haynes estipula que os cálices maciços de vidro com haste em forma de balaústre (pertencentes ao período peculiarmente britânico) podem ser datados entre 1690 e 1725 [8]. Esta datação corrobora com o estudo de datação morfológica desta coleção no seguimento deste trabalho (ver tabela 1, anexo 3, página xi).

A partir do séc. XVIII, com a chegada da influência do Rococó, o aspeto dos cálices mudou, ficando mais ornamentados [8].

1.1.2. O vidro em Portugal (séc. XVI-XVIII)

No panorama Português, a existência de produção de vidro remonta à época romana. Documentos históricos comprovam que, no séc. XV, existiam pelo menos onze artesãos de vidro a laborar em centros de produção dispersos pelo país. A primeira fábrica de produção de vidro nacional, aberta em 1484 no Côvo, labora de forma intermitente e sazonal desde 1528 até 1924. A manufatura do Côvo teve um papel relevante, considerada a longa duração da produção de vidro naquela localidade e na sua região. Alguns autores referem que este vidro, de cor esverdeada, era produzido a partir de cinzas de plantas potássicas lixiviadas e areias, provenientes dos arredores; contudo, infelizmente, ainda não há vestígios arqueológicos dos mesmos [4, 9, 10, 22-23].

Em Portugal, no final do séc. XV, a impopularidade dos vidros nacionais devia-se, não só, à desflorestação, como ao facto do produto veneziano ter uma qualidade superior, talvez porque as cinzas de plantas sódicas (*maçacote*), utilizadas no processo de produção de vidro do litoral do País, tivessem uma qualidade reduzida [9, 22].

À semelhança do que aconteceu no resto da Europa, as técnicas venezianas também chegaram a Portugal como o resultado da emigração dos vidreiros venezianos, sobretudo na segunda metade do séc. XVI [23]. Em Abril de 1562, D. Sebastião (1554-78), ordenou que todos os fornos de vidro situados a menos de 7 léguas de Lisboa fossem destruídos num prazo de 30 dias, sob pena de multa e prisão a quem não cumprisse esta lei [9, 22].

É no séc. XVIII que a indústria vidreira atinge um elevado grau de desenvolvimento devido ao estímulo de D. João V (1689-1750) - um grande admirador de vidros - e à grande exigência dos mercados nacionais. A Real Fábrica de Vidros foi então instalada em Coima em 1719 [9, 10, 22]. Na fábrica trabalhavam grandes artífices franceses que produziam vidro de excelente qualidade, sob a direção de John Butler, recorrendo a tecnologia italiana e o vidro era produzido a partir de areias, quartzo e cinzas de plantas sódicas e potássicas. À semelhança da fábrica do Côvo, foram dados grandes privilégios a esta fábrica, tais como, o fabrico exclusivo do vidro incolor cristalino em Portugal e a proibição da importação de vidros estrangeiros [9, 22, 10, 23].

Quem estava preocupado com estes avanços tecnológicos da indústria nacional eram as autoridades venezianas, as indústrias estrangeiras (principalmente a Inglesa) e os seus mercadores que viriam a perder o mercado Português e, conseqüentemente, as comissões sobre as vendas [9, 10, 23].

Com a morte de John Butler em 1735, a fábrica passou a ser gerida por uma sociedade de empresários Irlandeses e foi-lhe retirada a proteção Real. Em 1748, tal como no reinado de D. Manuel I e D. Sebastião, o povo lisboeta levantou protestos contra o aumento desmesurado do custo da lenha em resultado do enorme gasto deste combustível pela fábrica de Coima. Desta forma, a Fábrica de Coima, que seguia uma influência italiana, foi transferida para a Marinha Grande e o vidro passou a seguir uma influência Inglesa e Alemã [9, 10, 23].

No séc. XVIII, verifica-se que há um grande consumo de vidro importado devido à má qualidade das peças de vidro nacionais (esverdeado, que ao mínimo toque se partem e com imperfeições) [10]. Não há muita informação sobre a atividade da fábrica na Marinha Grande até 1769, ano em que o alvará foi passado a favor de William Stephens, dando origem à fábrica dos irmãos Stephens [10, 22].

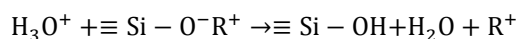
1.2. Corrosão do vidro arqueológico

A alteração do vidro em ambiente natural é um processo complexo que envolve as características do vidro (composição do vidro, rugosidade superficial, técnica de fabrico, entre outras) e as condições ambientais (temperatura e humidade relativa) [8, 24, 25-27].

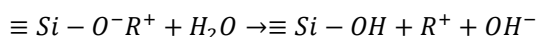
O teor de água na atmosfera e a sua reação com a superfície do vidro levam à alteração da composição química da camada superficial, existindo dois fenómenos que contribuem para esta alteração: lixiviação dos compostos alcalinos e alcalino-terrosos (equação 1 e 2) e a dissolução da rede vítrea (equações 3) [8, 24, 28, 30].

Os iões alcalinos (p. ex. K^+ , Na^+) e alcalino-terrosos (p. ex. Ca^{2+}) presentes na rede do vidro, reagem com H^+ ou H_3O^+ ou com a água molecular levando à libertação de R^+ , aumentando o pH da solução.

Equação 1:

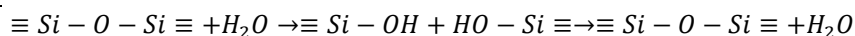


Equação 2:



A água reage com as ligações siloxano [$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$], partindo as ligações de oxigénio da rede vítrea e originando a dissolução da rede vítrea e/ou formação de uma camada rica em sílica. Cada condensação dos grupos siloxano gera uma molécula de água intersticial (equação 3)

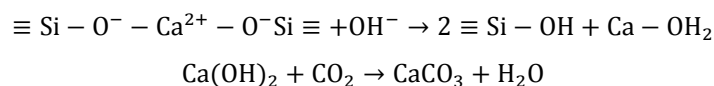
Equação 3:



Quando o pH, na superfície do vidro, é superior a 9 predomina a dissolução da rede de sílica. Pelo contrário, quando o pH é inferior a 9 predomina o processo de lixiviação dando origem a uma camada passivante. Nos vidros arqueológicos, sendo o pH do solo intermédio, a lixiviação é o mecanismo dominante [8, 24, 28, 30].

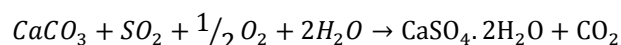
Com a quebra da rede vítrea e a lixiviação dos alcalinos e alcalino-terrosas como o cálcio, o sódio e o potássio formam-se hidróxidos que são, posteriormente, convertidos em carbonatos na presença de dióxido de carbono – ver o exemplo do cálcio, equações 4 e 5 [8, 26, 30]:

Equação 4 e 5:



Na presença de SO_2 dá-se a sulfatação dos compostos anteriormente referidos com a formação de sulfatos - ver o exemplo do cálcio, equações 6 [8, 26]:

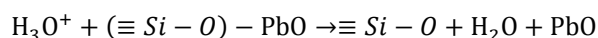
Equação 6:



De uma forma geral, a deterioração do vidro plúmbico tem sido estudado pelas grandes indústrias por ser muito utilizado em objetos utilitários (garrafas, cálices, jarros, entre outros), uma vez que a sua lixiviação pode causar graves problemas de saúde para os consumidores [29].

A lixiviação do chumbo é mais favorecida quando este cumpre a função de modificador de rede do que quando é formador de rede – $[\text{PbO}_4]^{4-}$. Com a remoção do catião divalente modificador de rede (Pb^{2+}) e, o consequente aumento do teor em hidrogénio, formam-se grupos silanol $[\text{Si}-\text{OH}]$ e OH , produzindo uma camada hidratada – ver equação 7 [27, 30].

Equação 7:



A deterioração do vidro desenvolve-se da superfície para o interior causando a sua opacificação, iridescência, picadas, fissuração espontânea, manchas, crostas e, no limite, pode levar à sua desintegração [8, 24].

Desta forma, é de salientar que as camadas de corrosão têm diferentes composições químicas, estruturas e propriedades óticas quando comparadas com o vidro intacto [8, 25-27].

Nos vidros arqueológicos, a ocorrência de crostas ricas em alumina, manganês, cálcio, fosforo e ferro, é característica da corrosão deste vidro. Estes elementos podem ter uma origem externa já que estes são elementos constituintes do solo [8, 25].

Segundo a literatura [7, 8, 24, 31], a corrosão escura é das principais alterações observadas nos vidros arqueológicos e deve-se à migração dos iões de ferro, manganês e outros óxidos metálicos para a superfície do vidro, transportados pelo ataque da solução aquosa devido à quebra da rede de

sílica. Os óxidos metálicos são hidratados e oxidados originando um precipitado amorfo castanho escuro, depositado nos poros de sílica hidratada. O manganês e o ferro no estado de oxidação Mn(II) e Fe(II) são solúveis em água mas quimicamente instáveis, e desta forma são oxidados e convertidos em produtos mais estáveis como o MnOOH e o FeOOH de cor escura.

As crostas de alteração, de cor escura, mostram uma estrutura laminar rica em Mn e, em menor grau, em ferro nas zonas próximas às crostas superficiais [25].

Segundo a literatura [23-25, 31] as crosta de corrosão podem ter as seguintes fases cristalinas: $\text{Na}_2(\text{Mn,Fe})_5(\text{PO}_4)_4$, $\text{K}_2(\text{Mn,Fe})_5(\text{PO}_4)_4$, HCOONa , HCOOK , $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca-Mg-Fe-Al-SiO}_4\text{-OH}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4,\text{CO}_3,\text{OH})_3$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 entre outros.

2. Descrição das coleções

Na coleção da Casa dos Bicos foram encontradas diferentes categorias e tipologias de cálices que foram datadas por comparação com outras coleções tendo como base as técnicas decorativas e a morfologia das mesmas (ver tabela A.1 e A.2, anexo 3, pág. 36).

Os fragmentos foram assim divididos em dois conjuntos distintos intitulados: *Coleção do séc. XVI-XVII* e *Coleção do séc. XVIII*, indicando o período provável de produção. Foi apenas encontrado uma referência com um cálice semelhante aos pertencentes ao grupo séc. XVI-XVII. Pelo contrário existem diversos exemplos de objectos idênticos aos pertencentes à coleção do séc. XVII-XVIII em alguns museus como o Corning Museum of Glass, Victoria and Albert Museum e o Museum of London.

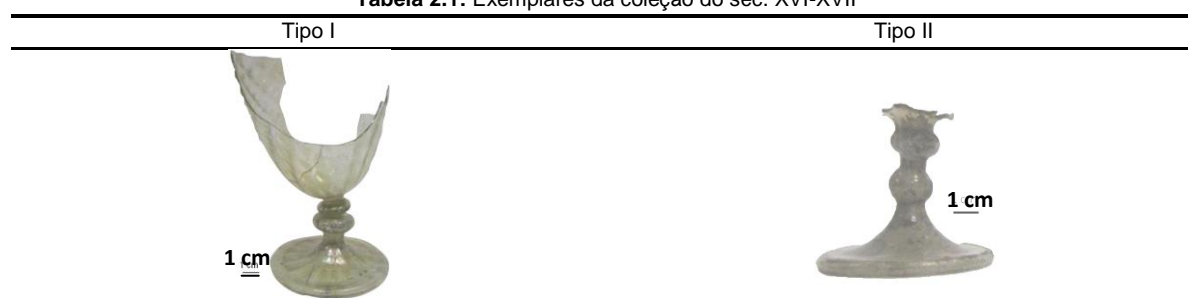
Esta datação foi feita numa fase preliminar dos trabalhos e está assente nas características tipológicas dos cálices que serão descritas abaixo. Para auxiliar a percepção dos termos utilizados para descrever as coleções construiu-se uma tabela com a ilustração dos termos utilizados no texto (ver tabela B, anexo 4, pág. 39).

2.1. Coleção do séc. XVI-XVII

Esta coleção é constituída por um conjunto com, aproximadamente, noventa fragmentos sendo que sete são fragmentos de pés de cálice e os restantes são da copa. Estas peças são finamente trabalhadas em vidro transparente e colorido, sendo que três têm uma cor verde acinzentada, dois são fumados, um é amarelo esverdeado e outro verde azulado. As marcas de produção, tais como a marca de pontel polido existente na zona interna da base, as caneluras cruzadas visíveis na superfície do vidro (causadas por molde) e a bolha existente no fundo da copa, indiciam que as peças foram sopradas em molde e depois modeladas a partir de uma gota de vidro [32].

A copa tem um formato troncocónico com a base arredondada a descansar sobre uma haste oca com dois botões adjacentes e achatados (tipo I), sendo que dois dos exemplares têm os botões mais globulares e separados (tipo II) (ver tabela 2.1).

Tabela 2.1: Exemplares da coleção do séc. XVI-XVII



A base é cônica com o rebordo obtido por *refoulement* (dobragem da parede da base para o interior da haste). Alguns fragmentos apresentam crostas iridescentes e castanhas com iridescência. Outros fragmentos, num estado de deterioração bastante avançado, apresentam crostas em destacamento, de cor branco-pérola, e pontos pretos. Nas zonas em que as crostas se destacaram é possível verificar uma superfície bastante rugosa (alveolada). Outros fragmentos não mostram qualquer evidência de deterioração, sendo possível observar que o vidro apresenta bolhas e inclusões.

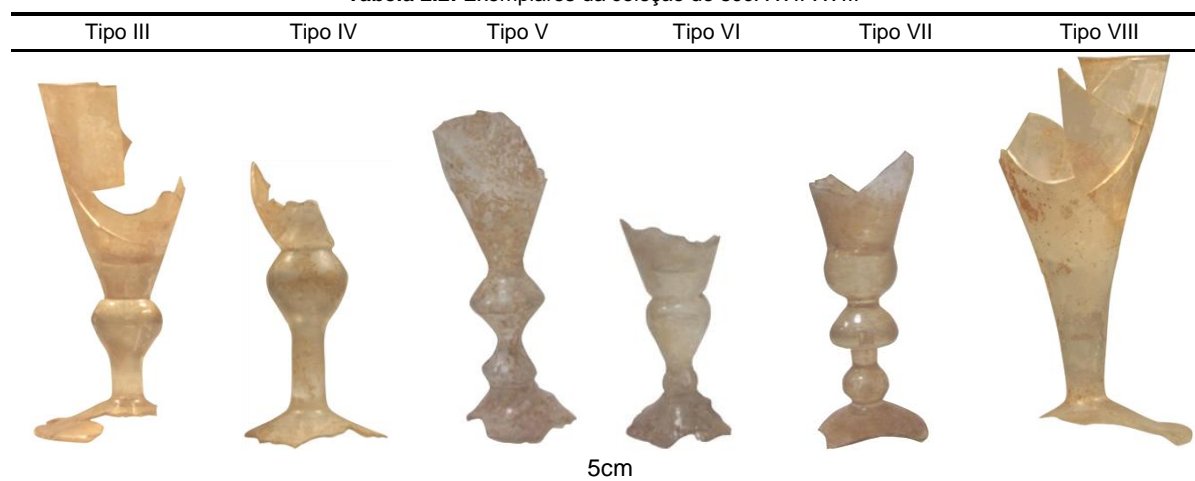
2.2. Coleção do séc. XVII/ XVIII

Conjunto de centenas de fragmentos sendo que quarenta e quatro são fragmentos de pés de cálice do estilo barroco Inglês intitulado *heavy balusters* (balaústre maciço) em vidro de chumbo transparente com um tom acinzentado [21]. As marcas de produção, tais como a marca de pontel polido (com cerca de 1 cm de diâmetro) na zona interna da base e estrias visíveis na superfície do vidro (causadas pelas pinças de vidreiro durante a modelação da peça), indiciam que as peças foram sopradas e depois modeladas [32]. Em contraluz é possível notar, nos casos em que a camada de corrosão não interfere, que os cálices são conformados a partir de três gotas de vidro: uma gota para dar forma à copa, outra para a haste e outra para a base (ver desenhos arqueológicos em anexo 3, pág. 36).

A copa tem um formato troncocônico, bordo arredondado e descansa sobre uma haste maciça em forma de balaústre, de inspiração renascentista, que pode ter diferente número e conjugação de botões [33].

Nesta coleção estão representados os seguintes tipos de haste: 1) tipo III: com botão em forma de lágrima invertida ou vertical, dezoito exemplares dos quais quinze têm bolha; 2) tipo IV: com um botão esférico sob a copa e uma haste estreita e comprida sobre a base, um exemplar; 3) tipo V: com dois botões angulares com bolha a uni-los, um exemplar; 4) tipo VI: com dois botões sendo que o superior é maior e tem forma de lágrima invertida e o inferior é globular, vinte e três exemplares dos quais nove têm bolha; e 5) tipo VII: a base da copa forma um botão sólido, tem um botão central em forma de cogumelo e um globular sobre a base com bolha a unir os dois nós inferiores, sendo que nesta coleção, apenas, se encontrou um exemplar (ver tabela 2.2).

Tabela 2.2: Exemplares da coleção do séc. XVII-XVIII



A base é côncava discoide com o rebordo tubular dobrado para o interior. A dupla camada de vidro aumenta a estabilidade e diminui o risco de quebra [33].

Os botões em forma de lágrima invertida ou vertical (ver tipo III) eram os mais populares por serem de fácil produção [21]. Com o passar do tempo os produtores começaram a experimentar diferentes formas de copas e hastes com diferente número e conjugação de botões (globulares ou esféricos, angulares, horizontais, em forma de cogumelo e ovoide) [21]. É comum encontrarem-se cálices com

dois botões na haste em que o botão que assenta sobre a base é esférico e significativamente menor que o que se encontra mais perto da copa (ver tipo VI) [21]. É muito raro encontrarem-se cálices em que a base da copa forma um botão sólido e a haste tem um botão em forma de cogumelo (ver tabela 2.2, tipo VII, na página anterior) [21].

A presença de bolhas de ar capturadas dentro de alguns botões (ver tipo III, V e VII, tabela 2.2) aumenta ainda mais o índice de refração do vidro e ajuda à conformação dos mesmos [21].

Nesta coleção existem mais quatro fragmentos, perfazendo um total de quarenta e oito fragmentos de pés de cálices. Estes cálices foram soprados e modelados (ver tabela 2.2, tipo VIII) a partir de duas gotas de vidro transparente e incolor com um tom acinzentado; uma gota de vidro para formar a copa e a haste e outra para a base (ver desenhos arqueológicos em anexo 3, pág. 37).

A copa tem uma forma troncocónica e a haste é a sua continuação. A haste não apresenta botões ou bolhas e descansa sobre uma base côncava discoide com o rebordo tubular dobrado para o interior (ver tabela 2.2, na página anterior).

Alguns fragmentos estão opacificados, iridescentes e apresentam crostas de corrosão de cor acastanhada localizadas, preferencialmente, nas estrias da superfície do vidro. À semelhança da coleção do séc. XVI-XVII, alguns fragmentos não mostram qualquer evidência de deterioração.

3. Análise da composição química dos vidros e produtos de corrosão

Com vista à determinação da composição química dos vidros foi utilizada a técnica analítica de μ -EDXRF (ver características dos equipamentos em anexo 5, página 41). Para que este método analítico pudesse ser aplicado foi necessário selecionar as áreas de amostragem, que foram escolhidas tendo em conta as diferentes morfologias dos compostos de deterioração.

Nas peças com perfil completo, ou que parte da copa ainda permanece ligada ao pé, conseguiu-se identificar o tipo de cálice a que pertencem. Outras amostras foram retiradas de fragmentos de copas que não estavam unidos ao pé pelo que, para estas, a atribuição do tipo seria hipotética já que o este depende do tipo de nó presente na haste e, por este motivo, não foi feita. Estas amostras têm uma área de alguns mm^2 , foram montadas em resina epoxídica em secção transversal e posteriormente polidas.

Foram analisadas, pelo menos, duas áreas diferentes do mesmo fragmento, sendo que a composição dos vidros e incerteza associada, pode ser consultada nas tabelas D.1 e D.2 em anexo 6, página 43.

As características morfológicas das camadas de corrosão foram determinadas, numa fase preliminar, por Lupa Binocular Estereoscópica, e foi utilizado o Microscópio Ótico para selecionar as áreas mais representativas para amostrar (ver características dos equipamentos em anexo 5, página 41).

Numa fase mais avançada do projeto o estudo dos produtos de corrosão foi feito por SEM (ver tabela E com os mapeamentos das amostras selecionadas, anexo 7, página 45) e por FTIR (ver características dos equipamentos em anexo 5, página 41).

Os resultados da quantificação das concentrações dos óxidos constituintes dos vidros das duas coleções estão disponíveis na tabela 3.1.1 e 3.1.2, expressas em percentagem mássica ((m/m) %) ou parte por milhão (ppm).

Tabela 3.1: Composição química média dos vidros dos cálices do séc. XVI-XVII.

Amostras	Tipos	SiO ₂ (m/m %)	PbO (ppm)	K ₂ O (m/m %)	Na ₂ O (m/m %)	Cl (m/m %)	CaO (m/m %)	Fe ₂ O ₃ (m/m %)	TiO ₂ (m/m %)	MnO (m/m %)	SrO (ppm)	Al ₂ O ₃ (m/m %)	As ₂ O ₅ (ppm)
LCB_0001	Fi	68,0	362	3,2	14,0	0,6	3,2	1,2	0,2	0,8	366	5,4	n.d.
LCB_0002	Fi	62,3	700	4,3	12,0	0,9	7,9	0,9	0,2	0,4	700	4,0	n.d.
LCB_0003	Fi	62,0	833	7,0	10,0	0,4	11,0	1,0	0,1	1,0	866	4,4	466
LCB_0004	Fi	61,3	666	6,9	9,7	0,5	11,0	0,9	0,1	0,8	933	3,7	213
LCB_0005	Fi	61,7	866	4,9	10,0	0,6	7,6	1,7	0,3	1,5	500	5,4	n.d.
LCB_0012	Fi	65,3	1200	4,7	10,7	0,5	10,0	1,5	0,2	1,3	767	4,3	143
LCB_0036	Fi	59,3	666	3,8	13,3	0,7	7,8	1,1	0,2	0,7	767	4,6	102
LCB_0037	Fi	62,3	1300	4,6	13,0	0,7	5,9	1,4	0,2	0,8	400	5,7	n.d.
LCB_0038	I	58,3	223	3,0	16,0	0,7	4,1	0,9	0,1	0,4	n.d.	2,7	n.d.
LCB_0039	I	52,7	1000	3,7	14,3	0,6	5,2	1,3	0,2	0,7	n.d.	2,3	n.d.
LCB_0040	II	55,0	1700	5,3	15,3	0,4	9,0	0,9	0,1	0,8	n.d.	2,0	n.d.
LCB_0041	II	55,7	1000	5,7	14,7	0,4	10,0	0,8	0,1	0,7	n.d.	2,0	n.d.
LCB_0042	I	60,0	693	2,0	10,0	0,7	3,7	0,9	0,2	0,5	388	2,0	n.d.
LCB_0043	I	60,0	627	6,0	14,7	0,5	10,0	1,5	0,1	0,9	653	2,3	n.d.
LCB_0044	I	66,0	880	4,3	14,0	0,9	5,1	2,4	0,2	0,7	432	2,7	n.d.

A cinzento está assinalado o grupo I.

Fi (fragmento isolado): Fragmento de copa que não encaixa nos fragmentos dos pés.

n.d. (não detetado)

Tabela 3.2: Média da composição química dos cálices do séc. XVII/ XVIII.

Amostras	Tipos	SiO ₂ (m/m %)	PbO (m/m %)	K ₂ O (m/m %)	Cl (m/m %)	CaO (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	TiO ₂ (ppm)	MnO (ppm)	Al ₂ O ₃ (ppm)	As ₂ O ₅ (m/m %)
LCB_0006	Fi	53,4	34,2	9,5	1,8	n.d.	380	450	n.d.	1200	0,5
LCB_0007	Fi	53,1	34,2	9,5	1,8	n.d.	390	n.d.	n.d.	1300	0,4
LCB_0008	Fi	52,1	37,8	8,0	1,6	n.d.	663	457	223	1100	0,7
LCB_0009	Fi	54,6	36,1	6,8	1,5	n.d.	743	553	1100	104	0,2
LCB_0014	Fi	55,9	32,9	8,1	1,8	n.d.	966	733	1200	1500	0,3
LCB_0013	Fi	49,1	38,3	10,1	0,6	n.d.	400	70	67	800	0,2
LCB_0015	Fi	58,9	28,8	9,8	1,5	n.d.	543	600	66	1300	0,3
LCB_0020	Fi	58,9	25,0	13,1	1,3	n.d.	967	1000	430	1200	0,4
LCB_0023	Fi	59,7	29,4	9,6	1,3	308	533	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0024	Fi	59,5	29,1	9,7	1,3	301	520	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0025	VII	48,7	38,8	9,7	1,9	397	283	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0026	V	55,5	28,1	13,1	1,4	249	975	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0027	VI	52,0	36,3	9,4	1,7	460	1200	1100	1400	n.d.	n.d.
LCB_0028	III	54,5	31,6	9,4	1,7	500	1200	1300	1000	n.d.	n.d.
LCB_0029	III	53,0	31,6	11,7	1,5	395	536	1300	945	n.d.	n.d.
LCB_0030	VII	49,0	38,7	9,0	1,9	279	450	1200	310	n.d.	n.d.
LCB_0031	III	52,0	34,2	10,5	1,6	310	1200	1300	80	n.d.	n.d.
LCB_0032	VI	48,5	36,7	8,7	1,7	335	1100	850	1300	n.d.	n.d.
LCB_0033	VI	58,0	31,2	8,7	1,4	600	990	n.d.	920	n.d.	n.d.
LCB_0034	VI	59,0	28,1	11,3	1,2	318	950	800	800	n.d.	n.d.
LCB_0035	VIII	53,7	35,7	9,4	1,6	344	390	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fi (fragmento isolado): Fragmento de copa que não encaixa nos fragmentos dos pés.

n.d. (não detetado)

3.1.1. Composição do vidro da coleção do séc. XVI-XVII

As amostras analisadas apresentam uma mistura de fundentes: óxido de sódio (entre 9,7 (m/m) % e 16 (m/m) %) e o óxido de potássio (entre 2 (m/m) % e 7 (m/m) %), com a predominância de Na₂O, ver figura 4.

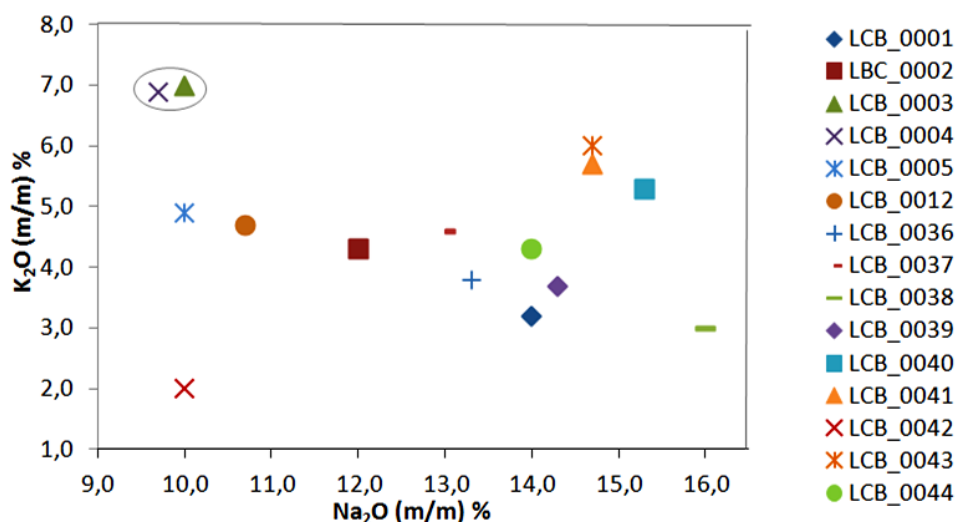


Figura 3.1.1.1: Gráfico com as percentagens mássicas do óxido de sódio *versus* óxido de potássio onde estão assinaladas as amostras referentes aos vidros com elevado teor de potássio.

Dois dos fragmentos analisados (LCB_0003 e LCB_0004) têm um teor de K₂O bastante elevado quando comparados com as outras amostras analisadas (ver figura 3.1.1.1).

De acordo com a literatura [13, 35] o fósforo e o cloro, nas matérias-primas mais puras, são considerados impurezas da fonte alcalina. A ausência de fósforo indica que as cinzas das plantas passaram por um processo de purificação [4, 16, 35]. Os diferentes níveis de cloro observados (entre 0,4 (m/m) % e 0,9 (m/m) %) sugerem a utilização de diferentes plantas ou de diferentes locais, sendo que o cloro é classificado como baixo quando está presente em quantidades de 0,4 (m/m) % em massa, normal entre 0,5 (m/m) % e 0,7 (m/m) % e elevado quando tem perto de 0,9 (m/m) % [35].

A literatura [15] sugere que vestígios de PbO (entre 223 ppm e 1700 ppm) superiores a 100 ppm podem indicar uma mistura de vidro reciclado.

Os tons acinzentados, esverdeados, amarelados e azulados que os vidros desta coleção apresentam podem ser considerados cores naturais produzidos por iões metálicos, como o ferro e o manganês (introduzidos como impureza), ou pela adição propositada do dióxido de manganês (MnO_2 , pirolosite), considerado sabão do vidro por neutralizar a cor dada pelos iões de ferro (II) [4, 14, 35]. O teor de ferro varia entre 0,8 (m/m) % e 1,7 (m/m) % e a concentração de manganês entre 0,4 (m/m) % e 1,5 (m/m) %, valores que indicam que a cor final é a consequência de uma descoloração parcial. Sabendo que a presença do ião férrico (Fe^{3+}) e do ião ferroso (Fe^{2+}) produzem, respetivamente, uma cor amarela e azul claro, a cor verde é o resultado da presença dos dois iões [4, 35].

O cálcio (teores entre 3,2 (m/m) % e 11 (m/m) %) pode ser visto como um constituinte das cinzas das plantas já que estes podem conter até 9 (m/m) % de CaO, podendo também existir cálcio nas areias utilizadas para produzir vidro [15].

Tal como mostra a figura 3.1.1.2, esta primeira coleção pode ser dividida em dois conjuntos: $\text{CaO} > 7$ (m/m) % e $\text{CaO} < 7$ (m/m) %.

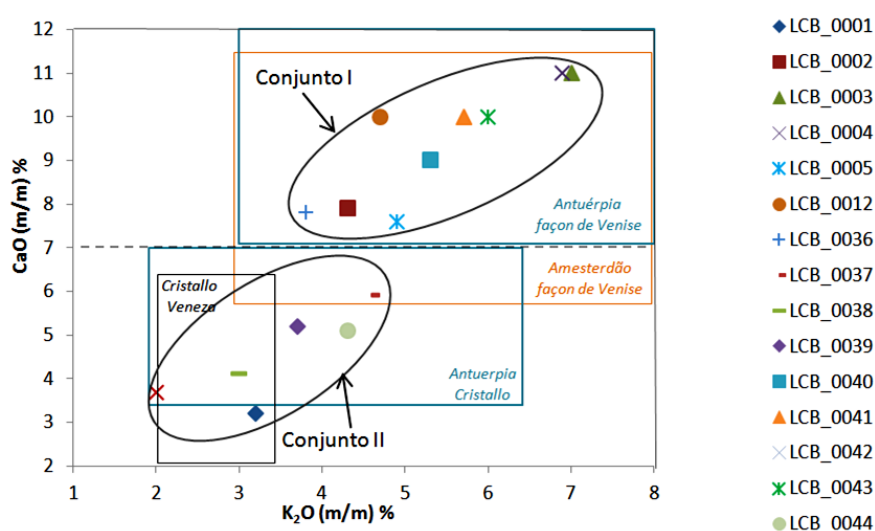


Figura 3.1.1.2: Teor mássico de potássio em função da concentração mássica do óxido de cálcio.

O conjunto I compreende nove dos quinze fragmentos analisados e tem uma concentração de CaO que varia entre 7,6 (m/m) % e 11 (m/m) %. Segundo a literatura [14], valores de CaO superiores a 10 (m/m) % sugerem uma adição propositada deste composto; as amostras LCB_0003 e LCB_0004, para além de terem um teor de potássio elevado e uma concentração de Na_2O reduzida, têm também um elevado teor de CaO (11 (m/m) %) [14]. É possível que estas amostras tenham sido produzidas

com outro tipo de cinzas ou que a coleção toda tenha sido produzida a partir de uma mistura de cinzas ricas em Na e outra rica em K, ou então ser o resultado da reciclagem de vidro rico em Na_2O com parte de produção de vidro potássico ou que pertença a diferentes fases de produção [6, 7, 14, 16].

Pelos teores de K_2O e CaO , é possível verificar-se que o conjunto I tem uma composição semelhante aos vidros *façon de Venise* produzidos em Antuérpia (retângulo azul) e em Amesterdão (retângulo laranja), mas tem uma concentração de Al_2O_3 (entre 2 (m/m) % e 5,4 (m/m) %) mais elevada do que se verifica neste tipo de vidro (ver figura 3.1.1.3) [6, 11].

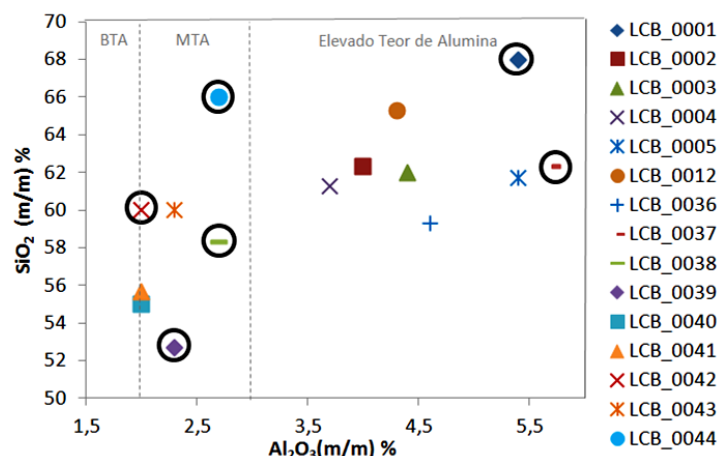


Figura 3.1.1.3: Percentagem mássica de alumina versus sílica onde estão assinalados, com um círculo, os exemplares pertencentes ao conjunto II, BTA significa *Baixo Teor de Alumina* e MTA *Moderado Teor de Alumina*. A classificação das concentrações é feita por Lima et. al (2012).

O conjunto II com seis exemplares (figura 3.1.1.2) é característico por ter uma composição semelhante ao vidro *crystallo* proveniente de Veneza ou de Antuérpia no que se refere às proporções de K_2O (entre 2 (m/m) % e 4,6 (m/m) %) e CaO (entre 3,2 (m/m) % e 5,9 (m/m) %) mas diferente no que diz respeito aos valores de Al_2O_3 (entre 2 (m/m) % e 5,7 (m/m) %) já que o vidro *crystallo* continha um teor de alumina reduzido, geralmente inferior a 2 (m/m) % - ver figura 3.1.1.3 [6, 11].

Com a figura 3.1.1.3 é possível identificar dois grupos: um com uma concentração de alumina moderada (MTA) entre 2 (m/m) % e 2,7 (m/m) % e outro um elevado teor de alumina (ETA) com 3,7 (m/m) % a 5,7 (m/m) % de Al_2O_3 o que sugere a utilização de fontes de sílica diferentes já que a alumina está associada à sílica [4].

A concentração de alumina nos vidros LCB_0002, LCB_0003, LCB_0004, LCB_0012 e LCB_0036 é comparável ao vidro produzido na Toscana (entre 4,1 (m/m) % e 4,6 (m/m) %) e, segundo a literatura [4, 14], este facto deve-se à utilização de sílica feldspática.

Quando comparados os gráficos da figura 3.1.1.2 e 3.1.1.3, pode verificar-se que não existe qualquer relação entre os conjuntos I e II e os grupos (MTA) e (ETA) já que é possível observar-se que os dois conjuntos estão distribuídos pelos dois teores de alumina.

Quando comparados os vidros analisados neste trabalho, com os vidros estudados por Lima et al. (2012) (únicos vidros deste período, encontrados em Portugal, analisados e estudados até à data) percebe-se que os vidros provenientes da escavação arqueológica da Casa dos Bicos apresentam

um teor da SiO_2 e K_2O consideravelmente inferior e um teor de Na_2O , Cl e MnO superior, pelo que se sugere não terem sido produzidas no mesmo local.

É provável que os vidros desta coleção não tenham sido produzidos em Antuérpia, nem nos principais centros de produção da Europa, dos quais tenham sido publicadas as análises uma vez que a média da soma de Na_2O e K_2O não está entre 20 (m/m) % e 21 (m/m) %, mas é de 17,4 (m/m) %, um valor bastante inferior [6].

3.1.2. Composição do vidro da coleção do séc. XVII/ XVIII

Segundo os dados obtidos pela quantificação dos resultados de μ -EDXRF (tabela 3.2, página 14) pode verificar-se que a composição química dos vidros desta coleção é bastante heterogénea. Têm uma significativa quantidade de chumbo (entre 25 (m/m) % e 38,7 (m/m) %) e uma concentração de sílica (entre 48,7 (m/m) % e 59,7 (m/m) %) mais baixa que o detetado na coleção anterior, valores que se verificam nos vidros plúmbicos de produção inglesa (ver figura 3.1.2.1) [19, 20].

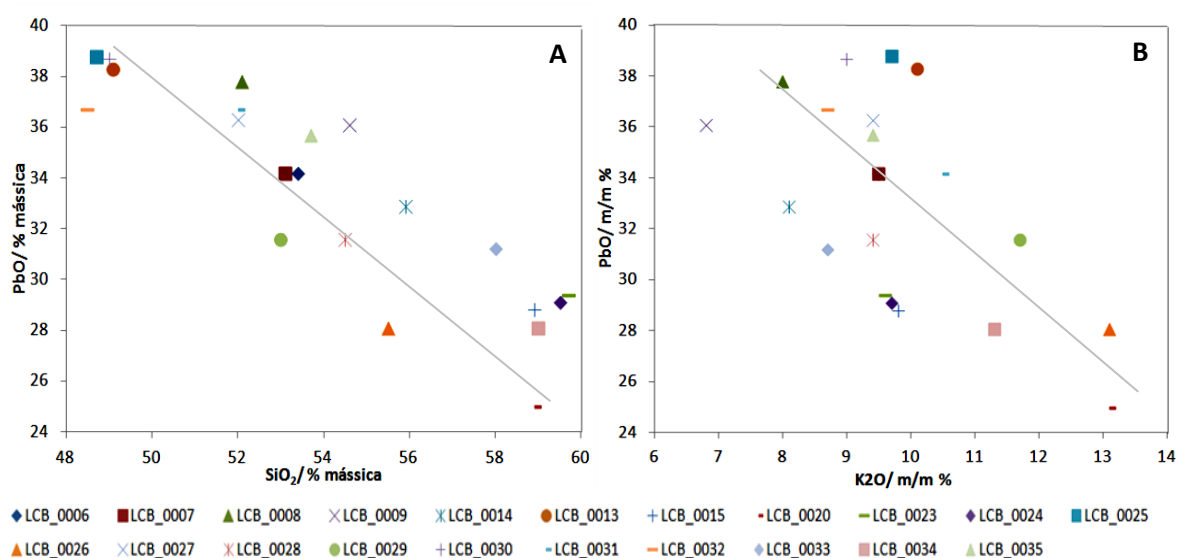


Figura 3.1.2.1: A) Concentrações de sílica versus óxido de chumbo. B) Concentrações de óxido de potássio versus óxido de chumbo.

A figura 3.1.2.1.A mostra que o teor de sílica diminui com o aumento proporcional do chumbo, assim como é possível observar na figura 3.1.2.1.B que o teor de óxido de chumbo diminui com o aumento do óxido de potássio. Este facto sugere que o óxido de chumbo não só cumpre uma função de formador de rede como também de fundente [19].

A soma das médias de SiO_2 , PbO e K_2O representa 97,4 (m/m) % da composição dos vidros desta coleção estando muito perto dos 98 (m/m) % (concentração típica destes elementos neste período [20]).

O baixo teor de cálcio que estes vidros apresentam (< 600 ppm) sugere a utilização de uma fonte de sílica muito pura, o que é compatível com a produção de vidro inglês, já que a grande maioria tinha níveis de CaO inferiores a 1 (m/m) % [4, 19].

Os baixos teores de alguns elementos minoritários como o ferro (máximo de 1200 ppm), o manganês (máximo de 1400 ppm), a alumina (máximo de 1500 ppm), o arsénio (entre 0,2 (m/m) % e 0,7 (m/m) %)

%) e o titânio (máximo de 1300 ppm) sugerem que, provavelmente, foram utilizadas matérias-primas com um elevado grau de pureza na manufatura do vidro cristal [14, 19, 20].

A adição de salitre clarifica o vidro pela eliminação do tom azulado e esverdeado originado pelos iões de ferro ao oxidar Fe (II) a Fe (III) [7, 19]. O teor de Mn é muito baixo (perto de 1 (m/m) % [19]) pelo que a sua adição propositada não é clara.

Segundo análises feitas a alguns fragmentos de vidro produzidos na Fábrica de Coima sabe-se que já havia produção de vidro com elevado teor de chumbo (12 (m/m) %-24 (m/m) %) em Portugal entre 1719 e 1747, no entanto ainda não foram encontrados exemplares com as tipologias dos cálices encontrados na escavação da Casa dos Bicos [36]. Por outro lado foram encontrados, na Casa dos Bicos, três selos de chumbo que comprovam o consumo de produtos importados de Inglaterra por parte dos habitantes deste edifício.

3.2. Compostos de alteração

Foi possível observar as seguintes morfologias dos produtos de alteração nos vidros das duas coleções em estudo: múltiplas camadas lamelares e iridescentes, picado, e crostas opacas com uma cor que pode ir desde o branco até ao preto, passando pelos diversos tons de castanho de superfície esponjosa (ver tabela F.1 e F.2, anexo 8, página 47).

3.2.1. Coleção do séc. XVI-XVII

Esta coleção apresenta diferentes morfologias de corrosão como iridescências e o destacamento da camada de corrosão opaca, expondo parte da camada de sílica gel (ver figura 3.2.1.1).

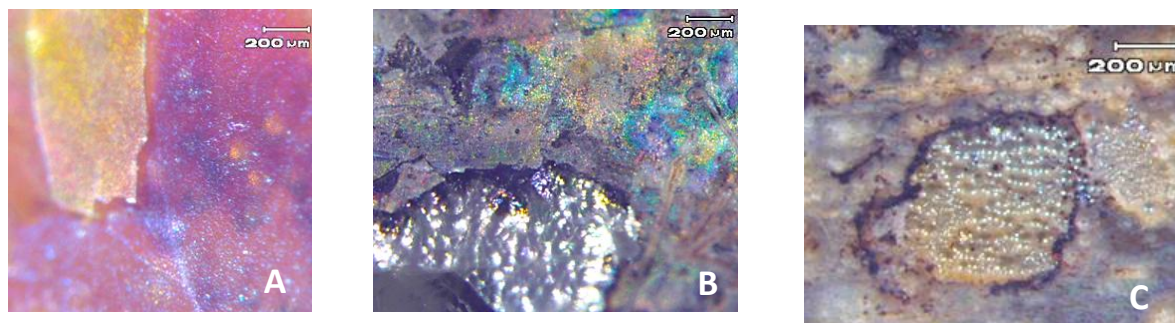


Figura 3.2.1.1: A) Camada iridescente paralela à superfície do vidro intacto em destacamento (LCB_0012); B) A remoção da fita adesiva provocou o destacamento da camada iridescente deixando o vidro não corroído à vista onde se pode verificar que a superfície do mesmo é muito irregular (LCB_0003); C) camada em forma hemisférica Iridescente sob crosta de corrosão que apresenta um aspeto marmoreado, branco e castanho com veios escuros (LCB_0004);

A perda de transparência deve-se à hidratação e fissuração das camadas de corrosão e aos produtos de corrosão secundários, por exemplo, o gesso e a calcite, que precipitam nas fissuras da camada de sílica gel e absorvem a luz [24, 25]. A iridescência e o aspeto leitoso são efeitos causados por defeitos ao longo e através da camada de gel que se deve à reflexão e refração dos raios luminosos e que dependem da espessura e número de subcamadas de corrosão bem como da composição do vidro [7, 24, 25, 27].

Nesta coleção a espessura da estrutura estratigráfica da camada de corrosão mede entre 12,5 µm e 237,5 µm na zona do picado (mais espesso) e entre 6,7 µm e 25 µm nas zonas sem picado (menos

espessas). A camada de corrosão segue à superfície do vidro inalterado e é composta por subcamadas sobrepostas, com uma espessura que varia entre 0,4 μm e 6,3 μm (ver figura 6, na página seguinte).

Dependendo da heterogeneidade composicional e da morfologia da superfície do vidro (como bolhas de ar ou incrustações) do vidro, o processo de lixiviação pode começar em locais distintos, dando origem ao picado (*pitting*) [7, 25, 31]. Para agravar este fenómeno nem todos os iões alcalinos e alcalino-terrosos são libertados para a superfície da mesma forma, causando uma heterogeneização da lixiviação dos iões alcalinos e da dissolução da rede vítrea [37]. Assim, a camada de alteração primária pode apresentar morfologias complexas como subcamadas hemisféricas (ver figura 3.2.1.2), por exemplo [7, 25].

A figura 3.2.1.2.A e 3.2.1.2.B mostram a morfologia deste fenómeno em secção transversal e a extraordinária aceleração do processo de lixiviação dentro do picado quando comparada com a zona envolvente, enquanto a figura 3.2.1.2.C ilustra o aspeto do vidro com o efeito picado. Não é invulgar observar-se a camada de gel fissurada (ver figura 3.2.1.2.A), e este fenómeno pode dever-se à libertação de tensões criadas pela diferença de volume antes e após o processo de lixiviação sendo que, tal como escrito anteriormente, as flutuações de humidade levam ao agravamento deste fenómeno [24, 25].

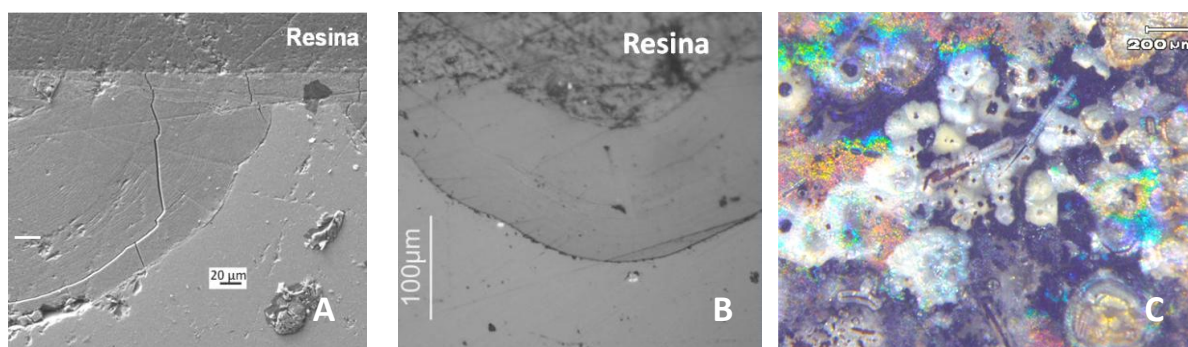


Figura 3.2.1.2: A) Fotografia de secção transversal em SEM que ilustra a fissuração das subcamadas de corrosão no picado (LCB_0004), B) Imagem de microscópio ótico em secção transversal que ilustra a morfologia e extensão do picado (LCB_0003) e C) fotografia de superfície em lupa binocular. Esta imagem ilustra o aspeto do vidro com o efeito picado (LCB_0003)

As figuras 3.2.1.3, 3.2.1.4 e 3.2.1.5 mostram a distribuição espacial dos elementos químicos que apresentam maior variação entre o interior do vidro e a camada de corrosão superficial: alumínio, sódio, cálcio, potássio e silício. Todas as amostras analisadas em secção transversal por SEM-EDS mostram três regiões distintas: 1) vidro intacto/ não corroído, 2) camada hidratada e 3) crosta alteração na superfície da amostra (ver figura 10 na página seguinte).

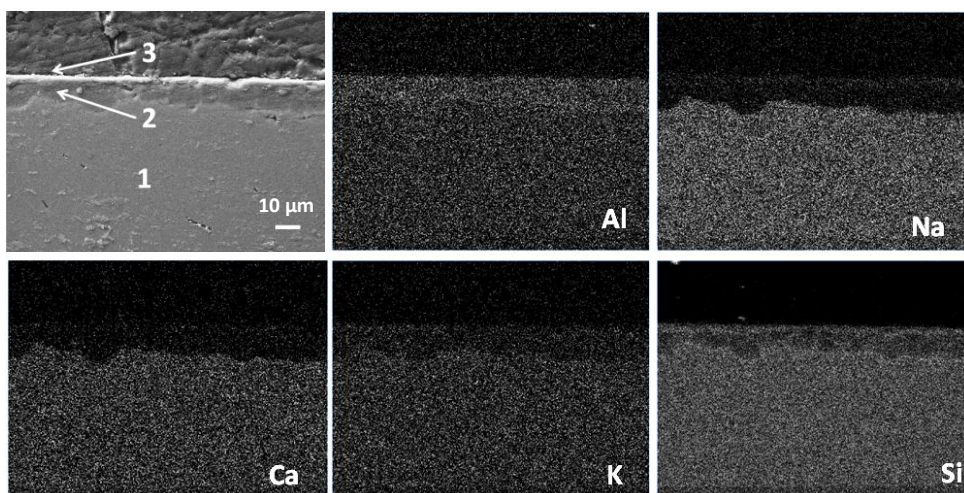


Figura 3.2.1.3: Mapeamento elemental em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0003. Vidro sódico com um teor moderado de alumina. 1) Vidro intacto; 2) Camada hidratada; 3) Crosta de corrosão.

Observou-se um aumento da concentração do sódio à superfície (crostas de corrosão), o que tem sido explicado como sendo sais de Na (sulfatos e carbonatos) [24], um enriquecimento superficial em alumina e um empobrecimento nos restantes elementos.

No caso da amostra LCB_0037 (ver figura 3.2.1.4), verificou um moderado teor de alumina e uma diminuição de sílica na camada hidratada, que é característica da dissolução da rede vítrea descrita anteriormente.

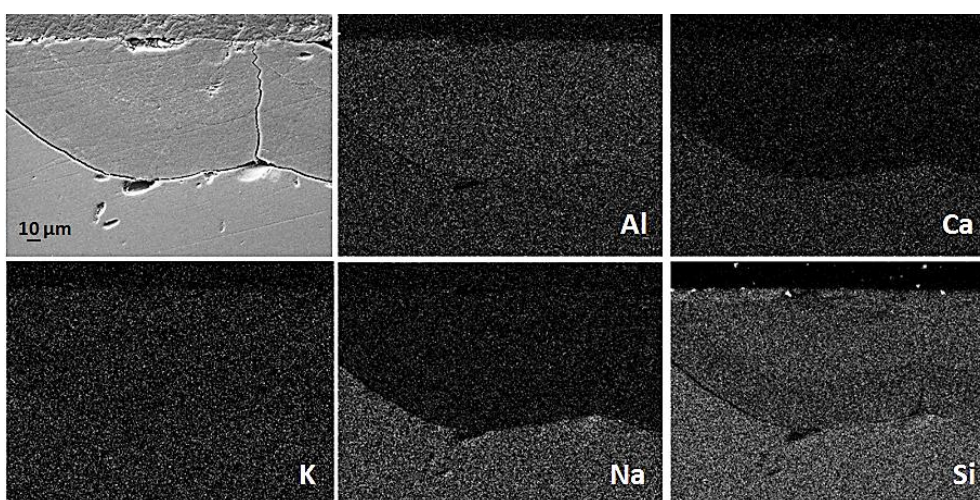


Figura 3.2.1.4: Mapeamento elemental em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0037. Este é um vidro silicatado sodo-cálcico com elevado teor de potássio e alumina moderado.

As diferenças de concentração dos óxidos presentes nas camadas de corrosão também podem ser explicadas pelas diferentes condições em que as amostras estavam enterradas [25].

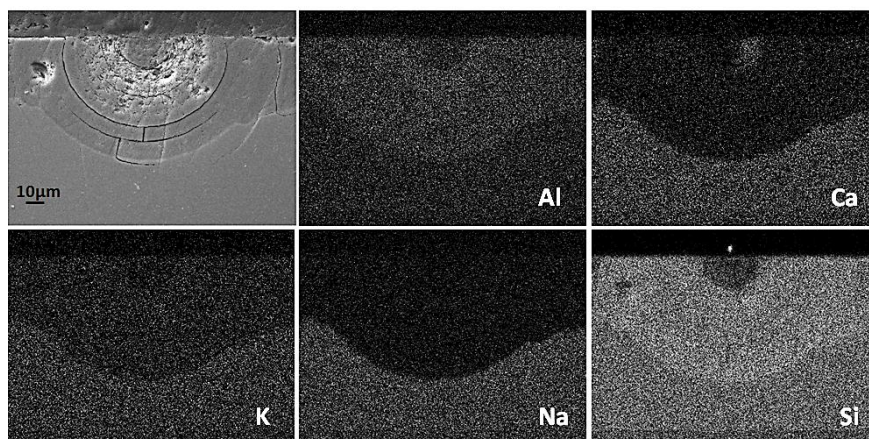


Figura 3.2.1.5: Mapeamento elemental em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0041. Este é um vidro silicatado sodo-cálcico com um teor elevado de alumina.

A amostra LCB_0041 com elevado teor de alumina apresenta um enriquecimento de Al_2O_3 e SiO_2 na camada de superficial alterada (figura 3.2.1.5), sendo que alguns autores [24, 29, 31] referem que este enriquecimento constitui uma barreira protetora ou passivante.

A figura 3.2.1.5 mostra o preenchimento das cavidades (picado) com alguns produtos de alteração secundários ricos em cálcio.

Em todas as amostras desta coleção observou-se o empobrecimento em cálcio, potássio e sódio nas camadas alteradas, exceto quando se observou a formação de crostas superficiais muito finas ricas em sódio e cálcio.

3.2.2. Coleção do séc. XVII-XVIII

Nenhum dos exemplares em estudo apresenta fissuração espontânea (característica dos primeiros vidros), sendo que tal facto se deve ao teor elevado de óxido de chumbo [19, 20].

A estrutura estratigráfica da camada de corrosão dos vidros desta coleção tem uma espessura entre 9 µm e 23,5 µm, e a espessura das subcamadas sobrepostas varia entre 1,4 µm e 1,9 µm. As figuras 3.2.2.1 e 3.2.2.2 mostram a distribuição espacial de alguns elementos como o fósforo, o cálcio, o potássio, o silício e o chumbo.

As imagens de SEM mostraram que, nem sempre as subcamadas seguem a forma do objeto. O teor do magnésio, do manganês e do cloro não varia (ver anexo 7, página 45).

A figura 3.2.2.1 mostra um enriquecimento de chumbo na camada de corrosão. Tal acontecimento deve-se ao facto deste elemento ter um raio atómico elevado, originando ligações mais fracas com os NBO's e, por isso, está mais suscetível ao fenómeno de lixiviação [28].

É de notar a presença de uma mancha escura na camada de corrosão da amostra LCB_0007 (ver figura 3.2.2.1), rica em silício e pobre em chumbo, potássio e alumina (ver anexo 7, tabela E, página 45), sendo possivelmente a camada de sílica-gel.

Com a imagem da amostra LCB_0013 (ver figura 3.2.2.1 na página seguinte) é possível observar que tanto o fósforo (P) como o cálcio (Ca) sofrem um grande aumento de concentração em toda a camada de corrosão, podendo dever-se à deposição destes elementos pelo meio envolvente.

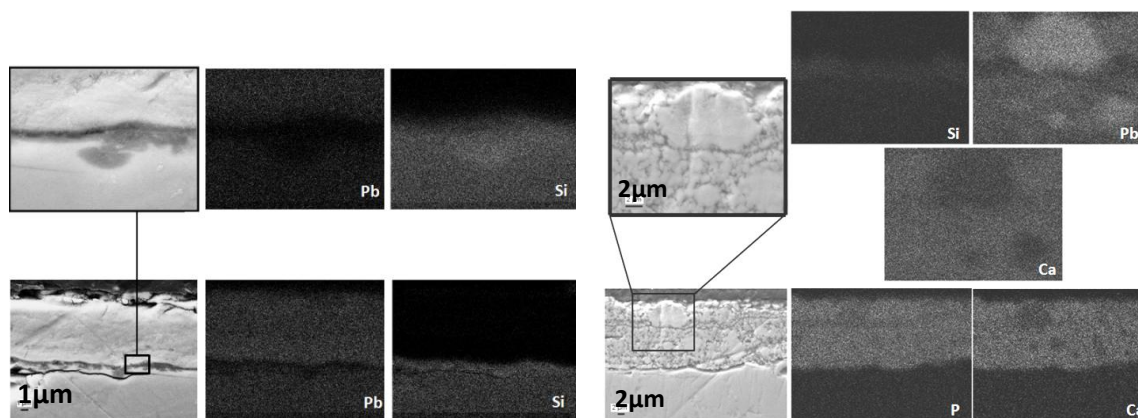


Figura 3.2.2.1: Mapeamento elemental em SEM sobre secção transversal. À direita está representada a amostra LCB_0007 e à esquerda a amostra LCB_0013.

Esta imagem de SEM evidencia uma grande heterogeneidade de composição na camada de corrosão em comparação com o vidro intacto. É possível observar conjuntos de aglomerados ricos em chumbo e fósforo e notoriamente empobrecidos em cálcio - esta observação é consequência da lixiviação do chumbo [27, 30]. Os canais adjacentes a estes aglomerados mostram um enriquecimento em sílica - estes canais são, possivelmente, a sílica hidratada.

O aglomerado de maior dimensão, que foi ampliado, mede 13 µm de largura por 9 µm de altura. Na literatura [31] já foram identificadas crostas de corrosão ricas em fosfatos de cálcio e de chumbo, apresentando as seguintes composições: $\text{Ca}_6\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ e $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ e $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3$. A presença destes compostos não foi detetada por FTIR (ver figuras B.1 e B.2 em anexo 9, página 49), cujos espectros apresentam apenas as bandas características de uma rede vítrea hidratada. Nos espectros de Raman também não se puderam tirar conclusões.

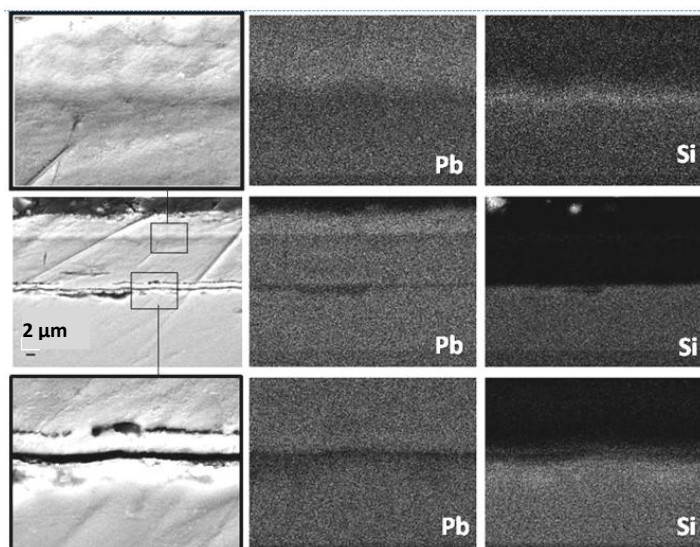


Figura 3.2.2.2: Mapeamento elemental em SEM sobre secção transversal da amostra LCB_0014 onde se pode observar o aumento de concentração do PbO e do SiO_2 .

A figura 3.2.2.2 mostra alguns pormenores da camada de corrosão estratificada, podendo observar-se a evolução da concentração de alguns elementos. Verifica-se que o chumbo enriquece bastante nas subcamadas mais superficiais e, pelo contrário, o silício enriquece e empobrece quando está mais próximo da superfície.

4. Proposta de conservação e exposição

A proposta de conservação e exposição teve como base a certeza de que parte da coleção iria integrar uma exposição que irá decorrer (ainda em data incerta) na Casa dos Bicos sobre a sua vivência, ficando os restantes fragmentos em reserva. Partindo desta premissa, qualquer intervenção de conservação respeitou e preservou todo o material original.

A remoção das crostas de deterioração, não foi feita por se considerar um procedimento inaceitável. A sua presença constitui uma manifestação da passagem do tempo, faz parte da superfície do material original e, a sua remoção, compromete a integridade da peça, pois tal como referido anteriormente, a preservação desta camada de deterioração retarda o ataque químico (ver procedimento de conservação em anexo 10, página 50) [24, 38- 40].

Assente no princípio de que uma obra de arte não precisa de estar completa para poder ser apreciada e que a principal preocupação deve ser o estado de preservação das peças ao invés do lado estético, procedeu-se apenas à colagem dos fragmentos [38-39]. No entanto, como cada objeto deve ser visto e avaliado individualmente, houve a necessidade de se proceder a preenchimentos de lacuna em duas peças para aumentar a estabilidade das mesmas, uma vez que a reduzida área de união dos fragmentos tornaria inviável a colagem dos mesmos [38-39]. O preenchimento das lacunas foi desenvolvido pela aluna Joana Teixeira no âmbito da disciplina de Projecto, do primeiro ano de mestrado do curso de Conservação e Restauro. Estas intervenções respeitaram o percurso histórico-artístico dos vidros sendo possível distinguir a intervenção do original sem alterar a sua leitura (ver figura D, anexo 11, página 52).

A limpeza destas peças deve ser feita, a seco, com um pincel ou com um pano macio [40].

Estes fragmentos aparentam estar quimicamente estáveis. Todavia, a sua estabilidade futura depende de um bom controlo ambiental, sendo que a principal preocupação deve incidir sobre a humidade relativa já que a água é o principal fator de deterioração dos vidros [40]. Sugere-se que a humidade relativa esteja entre 40 % e 50 % [40].

Os vidros não podem ser sujeitos a grandes variações de humidade relativa, pelo que a temperatura ambiental é importante na medida em que afeta a humidade do ar. Assim, é sugerido uma temperatura moderada e controlada, nunca superior a 30°C [40].

Por uma questão de segurança as peças devem ser expostas em vitrinas, feitas com materiais quimicamente estáveis e apropriados à conservação das peças, já que estas constituem uma barreira física entre os visitantes e os artefactos [40]. As peças devem estar assentes num suporte estável que não tenha tendência a deformar-se com o peso [40].

Geralmente a radiação luminosa, incluindo a radiação UV, não tem qualquer consequência nos vidros. Contudo, é preciso ter em atenção que alguns exemplares, como é o caso do vidro incolor que contém manganês, podem passar por um processo de solarização que consiste na foto-oxidação de Mn_2O_3 , dando uma coloração rosa ou violeta. Na iluminação é preciso ter em conta o aquecimento que pode, eventualmente, provocar nos objetos o efeito que este fenómeno pode causar na temperatura e humidade relativa do espaço e noutros materiais que possam vir a acompanhar os vidros como fotografias ou desenhos dos mesmos, por exemplo [40].

Materiais fotossensíveis, como a resina epóxidica utilizada como material de preenchimento, não devem ser sujeitos a níveis de iluminação excessivas ou a um prolongado período de tempo, já que os seus efeitos são cumulativos e irreversíveis. Assim sendo, é sugerido que a quantidade de radiação luminosa não deve ultrapassar 150lux [40].

As peças deverão ser acompanhadas de desenhos e/ou reconstruções que simulem o aspeto original dos objetos para facilitar a sua leitura e identificação. Como o trabalho de reprodução de alguns cálices feitos pelo Prof. Robert Willey foi filmado, é possível fazer-se uma montagem com as imagens para que o público consiga perceber e valorizar a complexidade da sua produção (ver figura 4.1).



Figura 4.1: Proposta expositiva (vitrina e ecrã de televisão encastradas na parede) com os desenhos arqueológicos atrás das peças, fixados à parte de trás.

Nas reservas, o acesso de pessoas deve ser restrito e as condições ambientais devem ser tão boas ou melhores que as condições de exposição. Sempre que possível, as peças devem estar assentes numa superfície macia (espuma de polietileno, por exemplo, para minimizar o risco de abrasão) e serem armazenadas (preferencialmente em estantes com prateleiras abertas identificadas com letras e/ou números para que sejam de fácil e rápida a identificação para a monitorização do estado de preservação dos artefactos) [40].

5. Conclusões

Numa fase preliminar dos trabalhos fez-se uma pesquisa exaustiva sobre as tipologias dos cálices característicos em determinados períodos. Embora se tivesse encontrado apenas uma coleção para se fazer o paralelismo formal com a coleção do séc. XVI-XVII o possível período de produção destes cálices em vidro pôde ser confirmado pelo estudo composicional da mesma. Relativamente à coleção dos cálices de vidro de chumbo foram encontrados diversos exemplos de objectos idênticos em alguns museus como o Corning Museum of Glass, Victoria and Albert Museum e o Museum of London e em diversas bases de dados.

Quando comparadas as composições químicas dos vidros da coleção do séc. XVI-XVII, e apesar das concentrações dos elementos maioritários se poderem associar às matérias primas e processos utilizados na produção de vidro deste período, não foi possível identificar um centro de produção. As análises efetuadas aos fragmentos sugerem que, devido à variação de concentração dos elementos químicos nos diferentes fragmentos, a composição dos vidros não era muito controlada. Este facto pode indiciar a prática do uso de vidro reciclado, diferentes períodos de produção ou o uso de mistura de cinzas. A observação de diferentes tipologias de pé pode dever-se ao facto das peças terem sido produzidas por mestres vidreiros diferentes, terem tido fases de produção distintas ou à tentativa de imitação. Embora a origem das matérias-primas não tenha ficado clara, estas peças podem ser datadas, pela sua tipologia e composição química da 2ª metade do séc. XVI - 1ª metade do séc. XVII. Os estudos feitos ao vidro cristal permitiram datar a sua produção de entre 1670 (datação tipológica das peças) e 1755 (por não haver qualquer vestígio do terramoto como cinzas do incendio que deflagrou pela cidade, por exemplo), sugerindo que os cálices foram importados de Inglaterra.

O vidro estudado encontra-se quimicamente estável apesar da existência de camadas de deterioração

Foi possível observar, nas duas coleções, um decréscimo dos iões alcalinos e alcalino-terrosos na camada de corrosão primária como consequência da lixiviação que ocorreu durante o período de tempo em que os fragmentos estiveram expostos às condições subterrâneas. Os principais elementos cuja composição varia ao longo das camadas de deterioração são a alumina, o sódio, o potássio, a sílica, o chumbo e o fosforo. Os restantes óxidos são bastante constantes no que toca à sua concentração.

As peças estão fisicamente estáveis sendo que, algumas das peças que vão para exposição precisarão de uma base reforçada ou de um apoio apropriado para se poderem manter na sua posição original visto que nem todas têm a base inteira.

Espera-se que no futuro os métodos analíticos combinados com novas descobertas arqueológicas possam contribuir para aprofundar o conhecimento sobre a produção de vidro em Portugal nestes períodos, sendo que esta pesquisa é mais um passo nessa direção.

6. Referências

- [1] Carita, Helder, Conceição, João Paulo e Pimentel, Miguel (1983). *Elementos para um estudo da Casa dos Bicos*, sob os auspícios do Comissariado para a XVII Exposição Europeia de Arte, Ciência e Cultura. 1ª edição, Písa Babel editora, Lisboa.
- [2] Amaro, Clementino & Miranda, C.P. dos Reis (2002). De Olissipo a Lisboa, a Casa dos Bicos. Acedido em 24 de Outubro de 2012, em: http://cvc.instituto-camoes.pt/conhecer/biblioteca-digital-camoes/doc_download/2424-de-olisipo-a-lisboa-a-casa-dos-bicos.html.
- [3] Markl, Dagoberto (1993). *História da arte em Portugal, O renascimento*, 6: 54-57. 2ª edição, Publicações Alfa, Lisboa.
- [4] Lima, Augusta, Medici, Teresa, Matos, António Pires de & Verità, Marco (2012). *Chemical analysis of 17th century millefiori glasses excavated in the monastery of Sta. Clara-a-Velha, Portugal: comparison with Venetian and façon-de-Venise production*. Journal of Archaeological Science 39, 1238-1248.
- [5] Smit, Z., Janssens, K., Bulska, E., Wagner, B., Kos, M. & Lazar, I. (2005). *Trace element fingerprinting of façon-de-Venise glass*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, 239, 94-99.
- [6] De Raedt, I., Janssens, K., Veekman, J. (2002). *On the distinction between 16th and 17th century Venetian and façon-de-Venise glass*. Proceedings of Majolica and Glass. From Italy to Antwerp and Beyond. The Transfer of Technology in the 16th and early 17th Century, 95-121.
- [7] Doménech-Carbó, Maria-Teresa, Doménech-Carbó, Antonio, Osete-Cortina, Laura & Sauri-Peris, Maria-Carmen (2006). *A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencia region (Spain) and its consolidation treatment*. Austria, Microchimica Acta 154, 123-142.
- [8] Davison, Sandra (2003). *Conservation and restoration of glass*. 2ª edição, Butterworth Heinemann, Oxford.
- [9] Azambuja, João Rosas (2008), fixação e organização do texto e introdução de notas por Marques, Emilia Margarida. *Cidade da Marinha Grande, subsídios para a sua história, O pinhal*. 2ª edição, Câmara Municipal da Marinha Grande, Marinha Grande.
- [10] Valente, Vasco (1950). *O vidro em Portugal*. 1ª edição, Portucalense editora, Porto.
- [11] De Raedt, I., Janssens, K., Veekman, J., (1998). *Compositional distinction between 16th century "façon-de-venise" and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14, 493-498.
- [12] Kurkjian, Charles R. & Prindle, William R. (1998). *Perspectives on the history of glass Composition*. Journal of the American Ceramic Society, Corning incorporated, 81 (IV), 795-813.
- [13] Verità, M., & Toninato, T. (1990). *A comparative analytical investigation on the origins of the venetian glassmaking*. Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro, 4, 169-175.
- [14] Bronk, H., Schulze, G., Van Eck, P. C. R. & Bartel, H. (1998). *Distinction on Venetian glass from façon de Venise glass on basis of chemical analysis*, an assessment of the chances and limitations. Association Internationale pour l'Histoire du verre, Milão, 341-345.
- [15] Silvestri, A. & Marcante, A. (2011). *The glass of Noraga (Verona): a "window" on production technology of mid-Medieval times in Northern Italy*. Journal of archaeological Science, 38, 2509-2522.

- [16] Van der Linden, V., Bultinck, E., Ruytter, J., Schalm, O., Janssens, K., Devos, W., Tiri, W. (2005). *Compositional analysis of 17-18th century archaeological glass fragmnets, excavated in Mechelen, Belgium: Comparision with data from neighboring cities in the Low Countries*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 239, 100-106.
- [17] Mortimer, C., (1995). *Analysis of post-Medieval glass from Old Broad Street, London, with reference to other contemporary glasses from London and Italy*. Trade and Discovery: The Scientific Study of Artifacts from post-Medieval Europe and beyond. British Museum, 135-144.
- [18] Tait, Hugh (1999). *Five Thousand Years of Glass*. 2ª edição, British Museum Press, London.
- [19] Müller, K. & Stege, H. (2006). *Material analysis of colourless lead glasses from a late 17th century glasshouse site in Groningen (the Netherlands)*. Annales of the 17th congress, International Associations of the History of Glass, 401-407.
- [20] Dungworth, David & Brain, Colin (2009). *Late 17th century crystal glass: an analytical investigation*. Journal of Glass Studies, The Corning Museum of Glass, 51, 111-138.
- [21] Lanmon, Dwight P. (2011). *The golden age of English glass, 1650-1775*. British Library, London.
- [22] Sequeira, Gustavo de Matos (1932). *A indústria vidreira em Portugal*. Companhia Industrial Portuguesa, Lisboa.
- [23] Custódio, Jorge (2002). *A Real Fábrica de Vidros de Coima [1719-1747] e o vidro em Portugal nos séculos XVII e XVIII*. Instituto Português do Património Arquitectónico, Lisboa, 43-69.
- [24] Müller, W., Torge, M. & Adam K. (1995). *Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer*. Glastechnische Berichte/Glass Science and Technology, 68, 286–92.
- [25] Silvestri, A., Molin, G. & Salviulo G. (2005). *Archaeological glass alteration products in marine and land-based environments: morphological, chemical and microtextural characterization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 1338–1349.
- [26] Carmona, N., Villegas, M. A. & Fernández Navarro, J. M. (2005). *Corrosion behaviour of R_2O – CaO – SiO_2 glasses submitted to accelerated weathering*. Journal of the European Ceramic Society, 25, 903–910.
- [27] Schultz-Münzenberg, C., Meiel, W. & Gütlich, P. (1998). Changes of lead silicate glasses induced by leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids* 238, 83-90.
- [28] Robinet, L., Hall, C., Eremin, K., Fearn, S. & Tate J. (2009). Alteration of soda silicate glasses by organic pollutants in museums: Mechanisms and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 1479-1488.
- [29] Cailleteau, C., Weigel, C., Ledieu, A., Barboux, P. & Devreux, F. (2008). On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 117-123.
- [30] Salem, A. A. & Grasserbauer, M. (1994). Study of corrosion processes in glass by a multitechnique approach. Part 1. Atomic absorption spectroscopy, atomic emission spedtroscopy and scanning electron microscopy. *Glass Technology*, 33, 89-96.
- [31] Cox, G. A. & Ford, B. A. (1993). *The long-term corrosion of glass by ground-water*. Journal of Materials Science, 28, 5638-5647.
- [32] Miller, Judith (2000), traduzido por Maria João Lobo Antunes. *Um novo olhar sobre antiguidades*. Marshall Editions, London.

- [33] Newman, Harold (1987). *An illustrated dictionary of glass*. Thames and Hudson, London.
- [34] Dungworth, D. & Cromwell T. (2006). *Glass and pottery manufacture at Silkstone, Yorkshire*. *Post-Medieval Archaeology*, 40, 1, 160-190.
- [35] Henkes, H. E. & Henderson Julian (1998). *The spun-stem roemer, a hither to overlooked Roemer tipe: typology, technology, and distribution*. *Journal of Glass Studies*, The Corning Museum of Glass, 40, 89-103.
- [36] Lopes, M. F., Lima, A. M., Vilarigues, M., Coroado, J., Carvalho C. & Matos, A. P. (2006). *Real Fábrica de vidros de Coima - chemical analysis of archaeological glass fragments*. *AIHV Annales du 17e Congrès*, 590-493.
- [37] Bonnet, C., Bouquillon, A., Turrell, S., Deram, V., Mille, B., Salomon, J. , Thomassin, J.H. & Fiaud, C. (2003). *Alteration of lead silicate glasses due to leaching in heated acid solutions*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 214–220.
- [38] Fontaine, Chantal (1999). *Conservation of glass at the Institut Royal du Patrimoine Artistique (Brussels): from the earthquake in Liège to the stained glass of Loppem*. *Conservation of glass and ceramics: research, practice and training*, James & James, London, 198-207.
- [39] Martínez, B., Pasies, T. & Peiró, M. A. (2011). *Reversibility and Minimal Intervention in the Gap-filling Process of Archaeological Glass*. *E-conservation*, Editorial Board, 20, 41-54.
- [40] Koob, Stephen P. (2006). *Conservation and Care of Glass Objects*. Archetype Publications and The Corning Museum of Glass.
- [41] Horie, C. V. (2005). *Conservation and care of glass objects*. Archetype Publications, Londres.

7. Anexo 1 (Corte e planta da Casa dos Bicos)

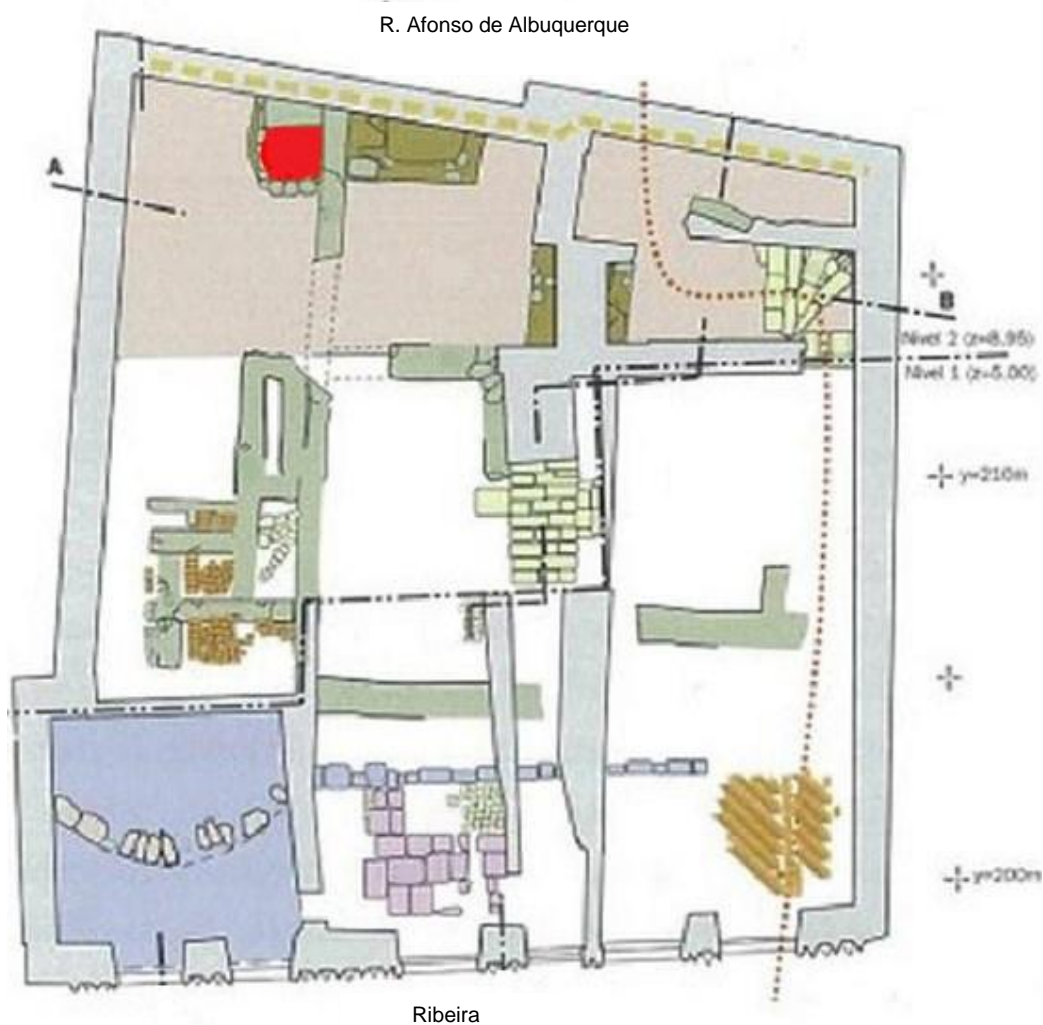


Figura A: Planta da Casa dos Bicos com o corte A-B assinalado bem como a zona de frio (a encarnado) [2].

8. Anexo 2 (Excerto da entrevista a Dr. Clementino Amaro – Arqueólogo responsável pelas escavações arqueológicas da Casa dos Bicos)

Dr. Clementino Amaro: Há tanto pé, de tudo o que eu consulto é raro haver uma coleção tão variada com estas *nuances* todas.

(...)

Inês: A Francisca pegou nesta coleção, começámos a analisá-la, portanto é tudo vidro incolor transparente, o que é fantástico, é um vidro com 30 m/m %-40 m/m % de teor de chumbo e portanto remete-nos logo para o período inglês. Não quer dizer que seja inglês, pode ser produção nacional porque Coina já fabricava vidros com 30 m/m %-40 m/m % de teor de chumbo.

Dr. Clementino Amaro: Só que é estranho o Jorge Custódio não ter apanhado esses valores lá.

Inês: Nós temos o livro dele de Coina, e ele tem lá uma fotografia com um cálice que é exatamente igual a um ou dois destes. Ele também diz que a escavação é uma parte ínfima do que lá está.

Dr. Clementino Amaro: O problema é que ele não apanhou as lixeiras do vidro.

Inês: Não quer dizer que não esteja lá.

(...)

Inês: É muito interessante vermos que há vidros que estão quase impecáveis e outros que não.

Dr. Clementino Amaro: E há outros que estão com patines lindíssimas.

Francisca: Exatamente.

Inês: E é isso que nós queremos perceber, e olhar com mais atenção.

Francisca: Temos este que está intacto (aponta para um cálice transparente/ não corroído).

Inês: Como eu costumo dizer há uns que parece que saíram agora do forno de recozimento.

Francisca: Sabe se por acaso quando os encontrou não estavam num local enlameado?

Dr. Clementino Amaro: Exatamente, e as garrafas tinham inclusivamente líquido que nós tentámos analisar e que as análises deram inconclusivas, ou seja, passados tantos anos era difícil detetar...

Inês: As garrafas estavam cheias?

Dr. Clementino Amaro: Algumas tinham ainda líquido lá. Agora, a nossa dúvida na altura era se era líquido que tinha entrado, porque o compartimento estava selado e entulhado com estas peças todas. Havia muita escama de peixe e outros detritos vários, mas estava compactado, e portanto havia vidros que devido em contacto com elementos orgânicos e unidos; daí eles terem ficado com esta patine.

Dr. Clementino Amaro: Devem ter visto, com a Dra. Manuela, que havia alguns fragmentos que já estavam selecionados. Só não estavam colados, porque entretanto o Museu sofreu várias vicissitudes e durante décadas não tivemos novamente acesso ao material, só agora à volta do ano 2000 é que se começou a reunir e a reagrupar as coleções, e isso foi terrível. Uma coleção quando começa a passear de um espaço para o outro começa-se a perder informação, a perder etiquetas, são muitas pessoas a mexer sem acompanhamento.

Inês: Sim, nós não tínhamos etiquetas nenhuma.

(...)

Dr. Clementino Amaro: Portanto, esta coleção (do séc. XVI/XVII), vocês remetem-na para?

Inês: São *Façon-de-Venise* e, portanto, “à moda de Veneza”. Mas não pela cor. Pela cor ainda estamos com algumas dúvidas, porque esse fumado, esse acinzentado é por vezes encontrado em Antuérpia, na Alemanha.

Dr. Clementino Amaro: Portanto Norte da Europa.

Inês: Sim, o que não quer dizer que não tenha sido feito cá. Eu acho que temos que ir buscar um bocado de todo o lado. Em França também usam muito este tom fumado.

Dr. Clementino Amaro: E a cronologia? Já vai à 2ª metade do século XVI?

Inês: Sim.

Dr. Clementino Amaro: Pois, e isto já está associado a uma moeda do D. Sebastião que estava lá. Há lá várias moedas que remontam a essa altura. Nós temos lá elementos do século XVI à primeira metade do século XVIII. Os próprios vidros acompanham.

Dr. Clementino Amaro: O que é excecional é que vão para dentro de um compartimento peças completas, algumas intactas, outras percebe-se que na altura em que são lançadas é que se partem, há imensas garrafas completas ou intactas, e o que é que aquilo faz tudo lá dentro, incluindo bacios de noite, potes, pratos de porcelana... O que é que terá acontecido para aquilo tudo ser atirado lá para dentro e fechado com uma laje por cima.

Inês: Tem ideia de quando é que terá sido selado?

Dr. Clementino Amaro: Antes do Terramoto (1755).

Francisca: Nós achávamos que tivesse sido depois do Terramoto.

Dr. Clementino Amaro: Não, aquilo deve ter sido selado antes do Terramoto porque depois temos por cima um piso e depois o piso do Terramoto. Nós pensamos que este compartimento terá sido selado antes do Terramoto ou até ao Terramoto, não é posterior, não faz parte da reconstituição da Casa.

(...)

Dr. Clementino Amaro: Das peças que encontramos nenhuma sugere ser atingível ou ser datável de 1750 / 1755. Aliás há outro, que nós pomposamente chamámos “zona de frio”, ou seja, junto à muralha havia um buraco onde puseram uma talha e dentro uma quantidade enorme (a certa altura deve ter sido deixado de usar) de entulho de peças – cerâmicas, faianças, cerâmicas comuns – que aparentemente também não têm que ver com o Terramoto.

Francisca: O Dr. Clementino Amaro, a certa altura no livro referiu uma lixeira, o que significa?

Dr. Clementino Amaro: Quando falo em lixeira... Refiro-me ao ato normal de eliminação de lixos. Havia uma lixeira, mesmo na zona encostada à parede da Casa. Mas essa é uma lixeira medieval a que se refere?

Francisca: Não, onde os vidros (estes fragmentos) foram encontrados.

Dr. Clementino Amaro: Não, a esse eu chamo “compartimento”. Aqui no texto isso é referido como “compartimento”.

Inês: Pois, isso é que nós não conseguíamos ver com clareza, porque temos o pdf está tão desfocado que não se consegue perceber.

(...)

Inês: Dr., e em relação à situação da Casa. A Casa estava numa zona onde os barcos aportavam, era fácil adquirirem os materiais que estes traziam?

Dr. Clementino Amaro: Havia várias casas de venda em Lisboa, nos relatos das profissões da cidade de Lisboa em meados do século XVI, vocês devem ter visto isso com certeza, a venda de faiança, faiança importada, as malgas, e também vidros, e isso é fundamental para o vosso trabalho recolher essa informação das lojas de venda de vidro.

(...)

Dr. Clementino Amaro: Têm uma coleção muito interessante. (...) O piso pré-Terramoto estava a camuflar o compartimento, o que quer dizer que houve obras de selagem. (...)

Inês: Terá sido por que a Casa passou de casa de habitação para...

Dr. Clementino Amaro: Pode ter sido por várias coisas. Uma é essa. Outra pode ter sido os descendentes da Casa que, por falta de sensibilidade (por ser uma zona hipoteticamente de frio) o compartimento estava bem feito, tinha manutenção, e na altura não havia carros de recolha de lixo, por isso eram eliminados no próprio local. Ou então como encontramos no Aljube, houve uma epidemia na cidade por volta de 1590-1591, entrou a peste na prisão (trazida por um barco de ingleses no Tejo), então limparam tudo, recolheram a loiça toda no pátio, e entulharam integralmente o pátio e depois selaram (...).

Francisca: E encontraram-se cálices iguais a estes?

Dr. Clementino Amaro: Não, eram esmagadoramente porcelana, majólicas, muita faiança portuguesa, aliás as análises que foram feitas em Londres porque há um projeto da Nova sobre a faiança portuguesa espalhada pelo mundo, e por isso é que estamos a trabalhar tudo o que é faiança de lá.

(...)

Inês: Pela qualidade de peças, sem dúvida, que seria uma coleção de cálices de realza ou burguesia.

Dr. Clementino Amaro: Isto é da Família Albuquerque, eles vivem lá praticamente até ao Terramoto. Há um membro da família que já a aluga aos bacalhoeiros. (...) Muitas vezes está alugada mas tem membros da família a morarem lá. (...) É a partir de 1730-1755 que o descendente vai alugar a Casa e já não vai viver nela. E esta data é muito pertinente porque eu penso que há peças que, no conjunto, dão século XVII mas também podem ser do início do século XVIII. Portanto, ele para alugar a casa pode ter feito uma limpeza das loiças, usa uma zona de frio (o compartimento), atira-as para lá, e sela-a.

Inês: Já seria século XVIII, porque eles (ingleses) só começaram a fazer o Cristal de chumbo por volta de 1718.

(...)

Dr. Clementino Amaro: Qual é o ano mesmo?

Inês: Não lhe sei precisar, mas posso ir ver.

Dr. Clementino Amaro: Não é preciso, é por volta de 1710-1720, por aí.

Inês: O Dr. até pode ir ver isto porque é muito interessante ver que há tem peças iguais. No site do Museu da Cidade de Londres que tem peças iguais, muitas são datadas de 1701 a 1710.

(...)

Inês: Mas diga-me uma coisa Dr., na zona onde o Dr. escavou não tinha cinzas, pois não?

Dr. Clementino Amaro: Não. Não havia cinzas, dá ideia de que é um momento único, porque senão teria uma ordem, e há peças (cálices, garrafas, entre outros) durante aquele metro e meio de enchimento que não estão depositadas por ordem cronológica, portanto dá a nítida noção que foi selar, fechar e acabou. Assunto arrumado.

(...)

Inês: A nossa pergunta deve-se ao facto de, como estamos a estudar a corrosão do vidro de chumbo, aquela corrosão que nós vemos (e que é mais comum) acontece em pH ácidos, um vidro com pH ácido é um pH abaixo de 9, e nós estávamos a pensar que se devesse às lamas.

Dr. Clementino Amaro: Isto está muitos metros acima do nível freático.

Inês: Mas terá à mesma contato com terras do local?

Dr. Clementino Amaro: Sim, tinha terra.

Inês: Nós fizemos o levantamento do pH na zona de Lisboa, e naquela zona do Cais do Sodré o pH pode variar entre 2 e 7, e portanto está dentro daquela gama que nos interessa.

Dr. Clementino Amaro: E na Casa dos Bicos vocês precisavam que nós tivéssemos guardado as lamas...

Inês: Sim, um bocadinho de terra. É uma análise que demora 2 minutos a fazer e já nos ia responder a imensa coisa.

Dr. Clementino Amaro: Eu tenho que ver isso com a Manuela, se nós não guardámos amostras de terra, porque isso era importante.

Inês: O solo tem que ser ácido, de certeza, porque senão não tínhamos este tipo de corrosão.

Dr. Clementino Amaro: Vocês estão a inventariar as peças?

Inês: Sim.

Dr. Clementino Amaro: A Manuela deu-vos os números?

Inês: Não, a Dra. Manuela não tinha acesso a nada disso, por isso é que disse para lhe perguntarmos e pôr-nos em contacto.

Dr. Clementino Amaro: É que nós temos estado a atribuir a nomenclatura “MC” (Museu da Cidade), “A” (Arqueologia), “CB” (Casa dos Bicos), “82” (do ano), e depois o número da peça. É muito curioso que o Museu da Cidade inclui mais uma letra, se é cerâmica põe um “C”, se é osso coloca um “O” e, no vosso caso, é “G” de fundo de garrafa.

(...)

Dr. Clementino Amaro: Para terem uma noção do que o colega de equipa escreveu no caderno de campo, diz ele: “início da escavação à quota 7,61 (7,61m portanto não há nível freático), à medida que se afunda nota-se um estuque, continuando a terra ser castanha clara, muito solta, com muitos “buracos de ar”, ou seja, não estava compactada porque as próprias peças ao serem atiradas criavam intervalos. O material é muitíssimo abundante, 5 moedas, 3 selos em chumbo (quando vinham produtos de Inglaterra o saco levava um selo em chumbo), uma medalha,

garrafas inteiras, muitos fragmentos de vidros, cálices, fragmentos de porcelana, faiança, cerâmica comum, fragmento de azulejo azul, 3 alfinetes de cobre, fragmentos de ouro pintado, entre outros, que foram recolhidos para fotografia e desenho.

Dr. Clementino Amaro: Houve 6 dias de intervenção até ao compartimento ficar vazio.

Dr. Clementino Amaro: Portanto, para se fazer um trabalho “sério” era preciso recolher todo o material que pertenceu a este contexto arqueológico e fazer um estudo integral de tudo. Isto dava uma Tese que podia ser a tua (Francisca). O meu receio é que devido a estas andanças, e já uma rapariga fez este trabalho, outra fez sobre o islâmico (só cerâmica pintada) para a Professora Rosa, o Rodrigo também acompanhou uma rapariga que fez cerâmica vidrada (período moderno, e ainda há dias com ele descobriu-se coisas fora do sítio, que não devia estar naquele contentor), e portanto o meu ceticismo resume-se a que hajam algumas peças que, apesar de estarem aqui descritas, haja dificuldade em pegar naquele acervo todo e começá-lo a dividir pelos locais de origem. Embora todo este material tenha saído com etiquetas e devidamente identificado com o seu local de origem, aconteceu um desastre complicado: nos anos 80, pós 25 Abril, havia uma modalidade muito interessante e útil neste país que era os ATL (atividades de tempos livres), isto significava que no Verão os jovens universitários ou pré-universitários no Verão candidatavam-se a programas, entre eles na área da Cultura, e o Museu da Cidade tinha esse programa. (...) Uma equipa lavava os fragmentos da Casa dos Bicos. Um dia cheguei lá (...) com uma das jovens arqueólogas da Casa dos Bicos, e íamos morrendo porque fizeram as tais fichas e agora a ligação desse número na ficha com a ficha que foi para o lixo?

Inês: Deitaram as fichas fora?

Dr. Clementino Amaro: Sim. Onde é que está o casamento entre a ficha antiga e o número novo...?! Temos a sorte de, em algumas fichas, a pessoa por a origem (o número da sala) e o dia. (...)

Dr. Clementino Amaro: Para contextualizar, muitas das vezes está lá o dia (nas fichas de inventário) e como nós temos o caderno de campo por salas e datas eu consigo recuperar alguma informação, não porque a peça tenha qualquer indicação mas, porque muitas vezes salvou-se o dia e através do dia eu venho (ao caderno) vejo qual é a sala e o contexto em que ele se insere.

Inês: Portanto se eu vier aqui e disser CB_187 por ai, o Dr. Clementino, não me consegue saber nada!

Dr. Clementino Amaro: Nada, temos que ir ao museu, lá às fichas! À, mas tenho uma listagem que... Pois, não recupera esses números todos!

Francisca: Aqui (ficha de inventário) foi no dia 21 do 4...

Dr. Clementino Amaro: Exatamente! Compartimento...

Francisca: O que é o compartimento B?

Dr. Clementino Amaro: É isto (mostra o livro) (...) ainda à dias a Inês fez a mesma pergunta, portanto não estás a perguntar nada que não seja uma dúvida metódica muito pertinente. Está aqui uma fotografia que te esclarece (aponta para o livro) (...).

Inês: Estará tudo dentro do 9! – Ver figura A em anexo 1, página 29.

Dr. Clementino Amaro: Exatamente. (...) Vocês foram lá escolher algo... porque esse núcleo estava autónomo e manteve-se autónomo até hoje.

Inês: Quando nós lá chegamos não sabíamos o que iríamos escolher, por acaso vimos que os cálices estavam separados em sacos e como a Francisca não iria ter tempo para ver cálices, garrafas e outras peças pensamos em selecionar uma tipologia e selecionamos os cálices. Porque se fosse por mim, eu teria trazido tudo porque eu tenho ficado com tudo de todos os sítios, não tenho feito seleção.

(...)

Francisca: Encontramos fitas adesivas já velhas, essas colagens foram feitas logo nas escavações, ou foi de alguma intervenção posterior?

Dr. Clementino Amaro: Não, houve meses e meses de trabalho no Museu Nacional de Arqueologia, porque lá é que é o nosso depósito. Foram posteriormente para o Museu da Cidade mas, durante os primeiros meses, durante quase dois anos, nós trabalhamos lá. Para já tínhamos uma equipa na retaguarda. Tínhamos uma na escavação e outra na retaguarda, portanto ia-se rodando a equipa e a equipa ia logo montando e fazendo puzzles. Por isso é que conseguimos recuperar aquela caneca de Veneza. Não é? E estes copos (do séc. XVII/XVIII) para irem para exposição. As garrafas foi o mais simples porque estavam inteiras.

Inês: Estavam inteiras, eu também tive uma inteira, na escavação da Rua do Arsenal.

Dr. Clementino Amaro: É mais fácil, porque aguentam melhor a pancada. Estes vidros (coleção mais antiga) é que são de uma sensibilidade enorme...

Inês: E mesmo assim estes (do séc. XVIII) não são nada finos... Estes sim (do séc. XVI/XVII), estes são muito finos!

Dr. Clementino Amaro: Esses são do séc. XVI, não é?

Inês: À volta disso, sim.

Dr. Clementino Amaro: Onde é que há paralelos para isso?

Inês: Ainda não encontramos. Pela forma sim mas não pela cor, a cor é que nos está a suscitar mais dúvidas porque o vidro veneziano é sempre a transparente e incolor. Pela forma é *façon-de-Venise* mas pela cor... Não sei. Quem vê mais isto connosco é a Teresa Medici que já tem uma experiencia muito grande de ver vidros e de ver vidros arqueológicos e diz que nunca tinha visto. A cor sim, já tinha visto a cor e já tinha visto esta forma mas não esta forma com esta cor.

(...)

Inês: Nós estávamos convencidíssimas que, tal como é o caso das minhas outras coleções, que esta seria pós Terramoto, para nós é uma novidade.

Dr. Clementino Amaro: Mas não leves isto assim a rigor. Nunca me pareceu. Por norma as escavações que nós temos feito em Lisboa, e já são várias, percebe-se quando há contexto pós Terramoto, que há um incendio, tudo queimado. Ali não, nada. (...) Ainda por cima a Casa dos Bicos ardeu, nós temos lá conjuntos de cinzas em cima de um piso em tijoleira ainda do incendio, uma grande camada lá em cima até onde está o PT (posto de transformação) da casa, não é dentro da Casa dos Bicos é atrás, e quando se abriu o paredão estava lá uma casa ou um

casinhoto que foi abatido e fechado. Então aí estava o chão queimado, as lajes, até a fechadura da porta estava carbonizada, um canhão – essa do canhão é que eu já nem me lembrava.

Inês: Eu achei estranho não termos visto vidros derretidos porque eu tenho imenso vidro derretidos num amontoado de vidro sem forma por causa do terramoto.

Dr. Clementino Amaro: Não, e portanto isto não foi...

Francisca: Pois, porque o calor sobe e se isto já estava enterrado...

Dr. Clementino Amaro: Estava enterrado e selado!

(...)

Dr. Clementino Amaro: Esse transparente com as bolhas, branquinho.

Inês: Esse parece que saiu agora do forno de recozimento.

Dr. Clementino Amaro: É, havia zonas que estava húmido – a humidade das terras – outros estavam mais secos. Aliás nós até descrevemos isso a dizer que aqui estava mais compacto, aqui estava menos compacto, aqui havia mais bolsas de ar. Portanto ele podia estar numa bolsa de ar e aí fazer um equilíbrio.

Inês: Os vidros mais corroídos devem corresponder às zonas mais húmidas, tem a ver com as trocas iónicas com as terras e daí ficarem com aquela cor castanha.

(...)

Francisca: Desculpe estar a insistir na questão das colagens, tem alguma noção de há quanto tempo...

Dr. Clementino Amaro: Não, aquilo é uma burrice de há 30 anos, não se põe fita de nada em coisa nenhuma!

Inês: Bem, nós pomos aqui para fazer as colagens...

Dr. Clementino Amaro: É evidente que nós pusemos no pressuposto que iríamos continuar a trabalhar, só que quando acaba a festa deixa de haver dinheiro para o que quer que seja. Portanto quando nós fazemos alguma coisa temos que fazer nos prazos em que ainda haja festa. Isto foi-me dito por um engenheiro do Porto, na escavação do núcleo da casa do BCP. (...) Isto para responder à questão que nós estávamos a trabalhar e a usar fita gomada sabendo nós que era lesiva, mas que era temporário! Temporário até hoje, que é um temporário de 30 anos.


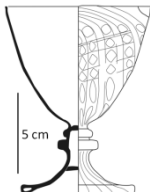



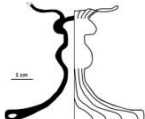

Inês: Mas é assim, foi o que permitiu que as peças não se perdessem.

Dr. Clementino Amaro: Exato, e que vocês agora tivessem alguma facilidade em que não se tivesse perdido meses de trabalho a fazer puzzles.

Francisca: Houve alguns em que a fita adesiva perdeu a aderência e já não estavam unidos mas sim, no geral, facilitou o trabalho.


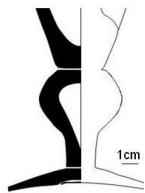







9. Anexo 3 (tabelas de datação formal das coleções)






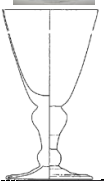

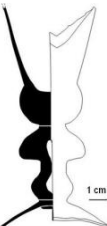




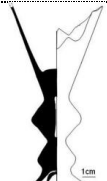


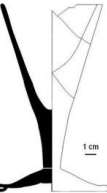
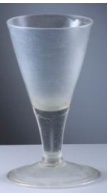
Tabela A.1: Tabela de datação formal da coleção do séc. XVI/ XVII.




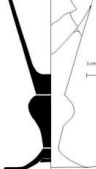
Tipo	Cálices Casa dos Bicos	Desenho arqueológico	Imagens	Dimensões	Local de Proveniência	Datação	Sítio
I				_____	República Checa	2ª Metade do séc. XVI Início do séc. XVII	Renaissance Glass and other archaeological finds from Nymburk. [a]
				_____	Portugal, Lisboa, Carnide	Séc. XVI	Informação não publicada
II				_____	Portugal, Lisboa, Aljube	Anterior a 1590	Informação não publicada

* Os desenhos arqueológicos desta tabela foram, gentilmente, cedidos por Teresa Medici.

Tabela A.2: Tabela de datação formal da coleção do séc. XVII/ XVIII.

Tipo	Cálices Casa dos Bicos	Desenho arqueológico	Imagens	Dimensões	Local de Proveniência	Datação	Sítio
III				Altura: 20,7 cm	Inglaterra	1690 - 1710	Glass Collection, della Diageo a Santa Vittoria d'Alba. [b]
				Altura: 27 cm Diâmetro: 12,1 cm	Inglaterra	1700 - 1710	Corning Museum of Glass [c]
V				Altura: 17,2 cm Diâmetro: 8,5 cm	Provavelmente Londres - Inglaterra	1700 - 1710	Victoria and Albert Museum [d]
				Diâmetro base: 7,1	_____	1670 - 1710	Base de dados Glascollectie [e]
				Altura: 24,8 cm Diâmetro: 11,1 cm	_____	1715	Museum of London [f]

Tipo	Cálices Casa dos Bicos	Desenho arqueológico	Imagens	Dimensões	Local de Proveniência	Datação	Sítio
V				Altura: 22,7 cm Diâmetro: 10,8 cm	_____	1691 - 1725	Museum of London [g]
VI				Altura: 27,7 cm	Inglaterra	1690 - 1710	Glass Collection, della Diageo a Santa Vittoria d'Alba. [h]
				_____	Inglaterra	1685 - 1720	Late 17th century crystal glass: an analytical investigation. [i]
VII				Altura: 17,6 cm Diâmetro: 8,2 cm	_____	1701 - 1730	Museum of London [j]
				_____	Inglaterra	Séc. XVIII	Corning Museum of Glass [k]
				Altura: 16,5 cm Diâmetro: 7,3 cm	Inglaterra	1700 - 1720	The golden age of English glass, 1650-1775. [l]
V				Diâmetro base: 7 cm	_____	1670 - 1710	Base de dados <i>Glascollectie</i> : [m]
VIII				Altura: 14,4 cm Diâmetro: 7,5 cm	Inglaterra ou Holanda	1701 - 1778	Base de dados <i>Glascollectie</i> : [n]

Tipo	Cálices Casa dos Bicos	Desenho arqueológico	Imagens	Dimensões	Local de Proveniência	Datação	Paralelo
IV			_____	_____	_____	_____	_____
IV			_____	_____	_____	_____	_____

Referências das tabelas de datação:

[a] Sedláčková, H., s.d. Renaissance Glass and other archaeological finds from Nymburk. Libice nad Cidlinou: VEGA-L Publishing House, fig. 19.

[b] Mentasti, Rosa Barovier (2005). Glass Collection, della Diageo a Santa Vittoria d'Alba. L'Artistica Editrice

[c] Corning Museum of Glass, (26 de Janeiro de 2012): <http://www.cmog.org/collection/search?query=lead%20goblet%20baluster#.UQW-9R0be8C>

[d] Victoria and Albert Museum (26 de Janeiro de 2012): <http://collections.vam.ac.uk/item/O3557/drinking-glass-unknown/>

[e] Base de dados Glascollectie (18 de Julho de 2012): <http://www.referentiecollectie.nl/richglas2/morphology.php?id=211>

[f] Museum of London (26 de Janeiro de 2012): http://www.museumoflondon.org.uk/ceramics/pages/object.asp?obj_id=528879

[g] Museum of London (26 de Janeiro de 2012): http://www.museumoflondon.org.uk/ceramics/pages/object.asp?obj_id=528850

[h] Mentasti, Rosa Barovier (2005). Glass Collection, della Diageo a Santa Vittoria d'Alba. L'Artistica Editrice.

[i] Dungworth, David & Brain, Colin (2009). Late 17th century cristal glass: an analytical investigation. Journal of Glass Studies [20].

[j] Museum of London (26 de Janeiro de 2012): http://www.museumoflondon.org.uk/ceramics/pages/object.asp?obj_id=528849


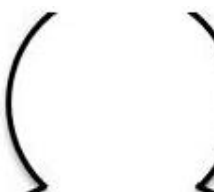

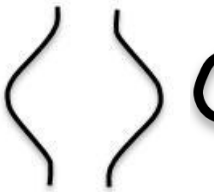
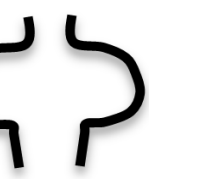
[k] Moretti, Cesare, Salerno, Carlo Stefano & Ferroni, Sabina Tommasio (2004). Ricette vetrarie muranesi. Nardini Editore, pg. 74.

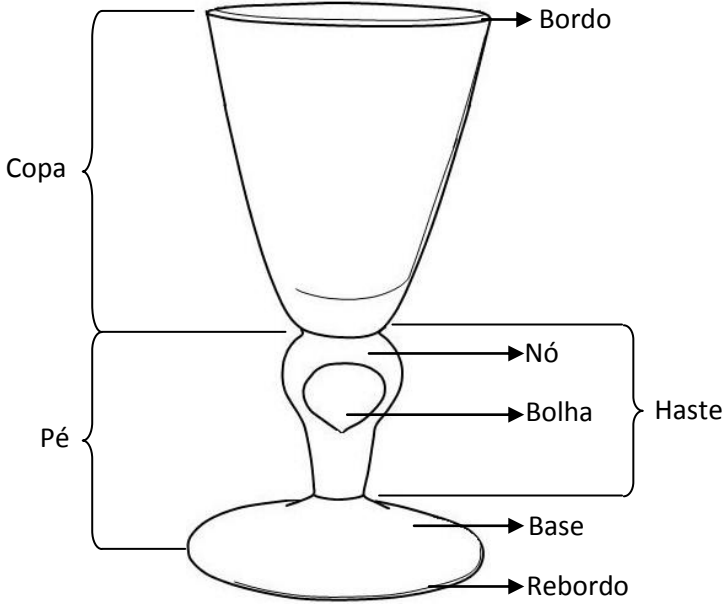
[l] Lanmon, Dwight P. (2011). The golden age of English glass, 1650-1775. British Library, London, pag. 115, fig. 32.

[m] Base de dados Glascollectie (18 de Julho de 2012): <http://www.referentiecollectie.nl/richglas2/morphology.php?id=210>

[n] Base de dados Glascollectie (18 de Julho de 2012): <http://www.referentiecollectie.nl/richglas2/morphology.php?id=199>

10. Anexo 4 (ilustração dos termos utilizados na descrição das peças)

Tabela B: Ilustração dos termos utilizados para a descrição formal dos objetos.				
				
Botão em forma de lágrima invertida	Botão globular ou esférico	Botão em forma de cogumelo	Botão angular	Botão achatado

		Bordo
Copa		
Pé		
	Nó	
	Bolha	Haste
	Base	
	Rebordo	

11. Anexo 5 (Características dos equipamentos)

- μ EDXRF (Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias)

A análise qualitativa das amostras de vidro dos cálices por fluorescência de raios X foi realizada com o espectrómetro ARTAX 800, existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (DCR-FCT/UNL).

O espectrómetro encontra-se equipado com uma âmpola de molibdénio, com potencial máximo de 50 kV, intensidade máxima de corrente de 1 mA e potência máxima de 30 Watt. O feixe possui um diâmetro de ca. 70 microns. O detector é um semi-condutor de silício com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV.

O braço articulado do equipamento encontra-se equipado com uma câmara de vídeo e um laser de diodo vermelho para permitir a escolha da área a analisar e fixar a distância correta do detetor à superfície do objeto. A análise dos espectros obtidos é efetuada por meio de um computador acoplado ao equipamento, através do programa ArtTAX Spectra Software. O equipamento deteta os elementos compreendidos entre o alumínio e o urânio, inclusive.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes: potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 0,6 mA, tempo de aquisição de 360 segundos. A análise foi feita em atmosfera de hélio, de modo a melhorar a deteção dos elementos mais leves (Si e Al).

Para além dos referidos pontos realizou-se a mesma análise aos padrões CMOG (*Corning Museum of Glass*) C – para os vidros de chumbo – e CMOG B e SGT 5 (*Society of Glass Technology*) – para os vidros sódicos – que têm composições conhecidas para se proceder à quantificação dos elementos (ver tabela 5 e 6).

Para a análise quantitativa recorreu-se ao programa WinAXIL® (*analysis of X-ray spectra by a non-linear Interactive Least-squares*). Para tal foram utilizados os padrões acima referidos.

Tabela C.1: Diferença entre as concentrações elementares dadas pelos fornecedores (CMOG) e a quantificação feita no WinAXIL® em (m/m) %.

	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Sb ₂ O ₅	MnO	CuO	CoO	SnO ₂	PbO	NiO	ZnO	BaO	SrO	P ₂ O ₅	SiO ₂
CMOG_C	1,1	5,1	2,8	2,8	0,9	0,3	0,80	0,03	-	1,1	0,20	0,20	36,7	0,10	0,05	11,4	0,30	0,1	34,3
Analísado	0,8	5,2	2,9	n.d.	0,6	0,3	0,80	n.d.	-	1,2	0,20	n.d.	38,5	0,03	0,05	11,8	0,40	n.d.	34,0
CMOG_B	17,0	8,6	1,0	1,0	4,4	0,3	0,09	0,5	0,2	2,7	0,05	0,04	0,6	-	0,04	0,1	0,02	0,8	62,0
Analísado	20,0	7,4	0,9	n.d.	3,0	0,3	0,08	0,3	0,2	2,3	0,04	0,03	0,5	-	0,10	0,1	0,02	n.d.	54,0

n.d. (não detetado)

Tabela C.2: Diferença entre as concentrações elementares dadas pelos fornecedores (SGT) e a quantificação feita no WinAXIL® em (m/m) %.

	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃
SGT_5	15,65	6,55	0,42	2,75	1,12	0,043	72,74	0,034	0,21
Analísado	11,00	7,00	0,46	n.d.	1,40	0,049	74,00	0,038	0,22

n.d. (não detetado)

- μ -FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier)

As análises de FTIR foi realizada num espectrofotómetro Nicolet Nexus e os espectros foram adquiridos em modo de transmissão, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varrimentos com a utilização de pastilhas de KBr. A preparação das pastilhas fez-se moendo e misturando uma pequena quantidade de amostra com o KBr em pó e, em seguida compactado a alta pressão (+/- 8,5 toneladas).

- Lupa Binocular Estereoscópica

Utilizou-se a lupa binocular estereoscópica Olympus SZX12, com máquina fotográfica digital Olympus acoplada, situada no laboratório de metais do DCR. Esta lupa tem objectivas de 7x, 10x, 16x, 20x, 32x, 40x, 50x e 90x.

- MO (microscópio Ótico)

Utilizou-se o microscópio ótico (MO) Axioplan 2, Zeiss, com máquina fotográfica digital Nikon DMX acoplada, situado no laboratório de pintura do DCR. Este microscópio tem objectivas de 5x, 10x, 20x, 30x, 40x, 50x, 100x, esta última em modo contacto (com ampliações 10x superiores pela ampliação ocular).

- SEM (microscopia eletrónica de varredura)

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), utilizando uma lente Carl Zeiss AURIGA Crossbeam Workstation e equipado com um espectrómetro EDS Oxford.

12. Anexo 6 (Composição dos vidros com o desvio padrão à média)

Tabela D.1: Composição dos vidros com o desvio padrão à média da coleção do séc. XVI-XVII

Amostras	SiO ₂ (m/m %)	PbO (ppm)	K ₂ O (m/m %)	Na ₂ O (m/m %)	Cl (m/m %)	CaO (m/m %)	Fe ₂ O ₃ (m/m %)	TiO ₂ (m/m %)	MnO (m/m %)	Al ₂ O ₃ (m/m %)
LCB_0001	68	362	3,2	14,0	0,60	3,2	1,2	0,2	0,8	5,4
Desvio Padrão	1	100	0,2	3,22	0,30	0,3	0,34	0,03	0,08	1,04
LCB_0002	62,3	700	4,3	12,0	0,90	7,9	0,9	0,2	0,4	4
Desvio Padrão	1	100	0,2	3,27	0,06	0,8	0,22	0,03	0,07	0,71
LCB_0003	62	833	7,0	10,0	0,40	11,0	1,0	0,1	0,1	4,4
Desvio Padrão	1	100	0,3	2,37	0,02	1,0	0,33	0,02	0,23	0,68
LCB_0004	61,3	666	6,9	9,7	0,50	11,0	0,9	0,1	0,8	3,7
Desvio Padrão	1	100	0,3	2,09	0,03	1,0	0,20	0,02	0,14	0,65
LCB_0005	61,7	866	4,9	10,0	0,60	7,6	1,7	0,3	1,5	5,4
Desvio Padrão	1	100	0,2	2,46	0,03	0,8	0,45	0,04	0,24	0,93
LCB_0012	65,3	1200	4,7	10,7	0,50	10	1,5	0,2	1,3	4,3
Desvio Padrão	1	0,02	0,2	3,00	0,03	1,0	0,42	0,02	0,22	0,74
LCB_0036	59,3	666	3,8	13,3	0,70	7,8	1,1	0,2	0,7	4,6
Desvio Padrão	1	200	0,2	3,48	0,04	0,6	0,44	0,04	0,10	0,82
LCB_0037	62,3	1300	4,6	13,0	0,70	5,9	1,4	0,2	0,8	5,7
Desvio Padrão	1	100	0,2	3,07	0,04	0,8	0,25	0,03	0,13	0,82
LCB_0038	58,3	223	3,0	16,0	0,70	4,1	0,9	0,1	0,4	2,7
Desvio Padrão	1	100	0,1	2,72	0,05	0,3	0,28	0,03	0,05	0,08
LCB_0039	52,7	1000	3,7	14,3	0,60	5,2	1,3	0,2	0,7	2,3
Desvio Padrão	1	200	0,1	3,42	0,05	0,3	0,30	0,03	0,07	0,94
LCB_0040	55	1700	5,3	15,3	0,40	9,0	0,9	0,1	0,8	2
Desvio Padrão	1	200	0,1	2,34	0,02	1,0	0,31	0,02	0,09	0,73
LCB_0041	55,7	1000	5,7	14,7	0,40	10	0,8	0,1	0,7	2
Desvio Padrão	1	100	0,3	2,24	0,03	1,0	0,24	0,02	0,14	0,68
LCB_0042	60	693	2,0	10,0	0,70	3,7	0,9	0,2	0,5	2
Desvio Padrão	1	100	0,2	2,02	0,03	1,0	0,38	0,03	0,12	0,69
LCB_0043	60	627	6,0	14,7	0,50	10	1,5	0,1	0,9	2,3
Desvio Padrão	1	0,02	0,2	3,01	0,04	0,6	0,44	0,04	0,13	0,94
LCB_0044	66	880	4,3	14,0	0,90	5,1	2,4	0,2	0,7	2,7
Desvio Padrão	1	100	0,2	3,13	0,03	1,0	0,43	0,02	0,20	0,70

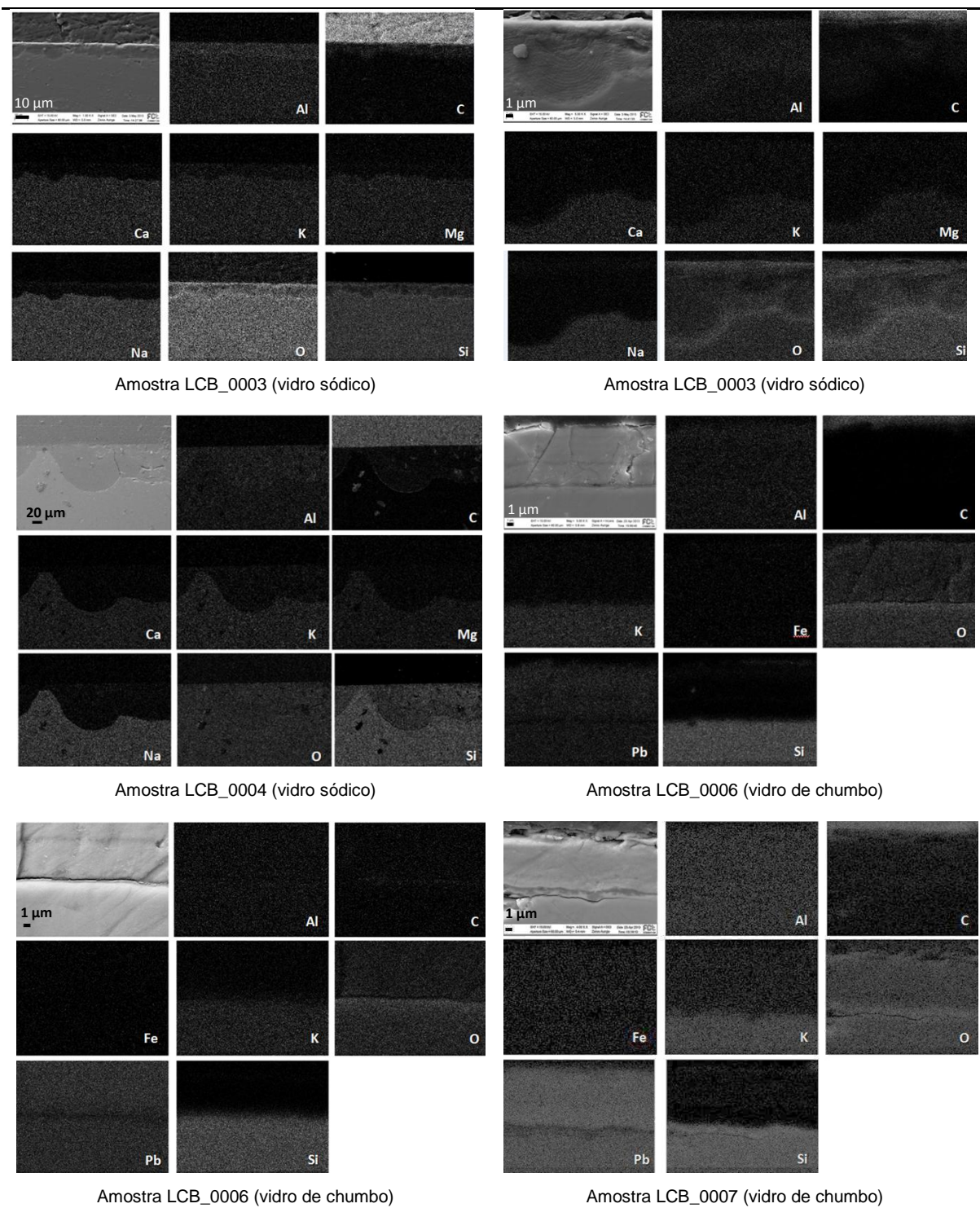
Tabela D.2: Composição dos vidros com o desvio padrão à média da coleção do séc. XVII-XVIII

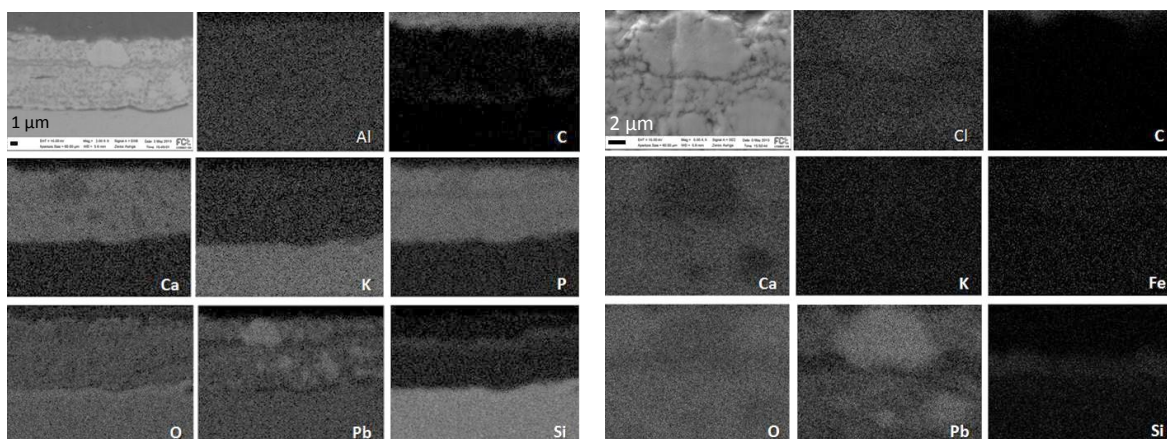
Amostras	SiO ₂ (m/m %)	PbO (m/m %)	K ₂ O (m/m %)	Cl (m/m %)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	TiO ₂ (ppm)	MnO (ppm)	Al ₂ O ₃ (ppm)	As ₂ O ₅ (m/m %)
LCB_0006	53,4	34,2	9,5	1,8	380	450	<45	0,12	0,5
Desvio Padrão	0,6	0,06	0,07	0,11	10	100	n.d.	n.d.	0,04
LCB_0007	53,1	34,2	9,5	1,8	390	n.d.	n.d.	0,13	0,4
Desvio Padrão	0,6	0,06	0,07	0,14	10	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
LCB_0008	52,1	37,8	8,0	1,6	663	457	223	0,11	0,7
Desvio Padrão	1,0	0,07	0,06	0,10	10	80	20	n.d.	0,05
LCB_0009	54,6	36,1	6,8	1,5	743	553	1100	0,01	0,2
Desvio Padrão	0,8	0,07	0,05	0,08	10	70	0,01	n.d.	0,02
LCB_0013	49,1	38,3	10,1	0,6	400	70	67	0,08	0,2
Desvio Padrão	1,0	0,08	0,1	0,06	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0014	55,9	32,9	8,1	1,8	966	733	1200	0,15	0,3
Desvio Padrão	0,6	0,06	0,06	0,13	20	100	0,06	n.d.	0,03
LCB_0015	58,9	28,8	9,8	1,5	543	600	66	0,13	0,3
Desvio Padrão	0,7	0,05	0,08	0,13	10	100	10	n.d.	0,03
LCB_0020	58,9	25,0	13,1	1,3	967	1000	430	0,12	0,4
Desvio Padrão	0,7	0,05	0,1	0,09	10	0,01	30	n.d.	0,08
LCB_0023	59,7	29,4	9,6	1,3	533	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,1	0,13	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0024	59,5	29,1	9,7	1,3	520	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,1	0,12	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0025	48,7	38,8	9,7	1,9	283	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,09	0,14	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0026	55,5	28,1	13,1	1,4	975	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	1,0	0,07	0,1	0,10	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0027	52	36,3	9,4	1,7	1200	1100	1400	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	1,0	0,09	0,1	0,10	-	0,02	0,01	n.d.	n.d.
LCB_0028	54,5	31,6	9,4	1,7	1200	1300	1000	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	3,0	0,02	0,1	0,07	-	200	70	n.d.	n.d.
LCB_0029	53	31,6	11,7	1,5	536	1300	945	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	3,0	0,03	0,07	0,07	20	200	70	n.d.	n.d.
LCB_0030	49	38,7	9	1,9	450	1200	310	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	1,0	0,09	0,1	0,10	20	0,02	40	n.d.	n.d.
LCB_0031	52	34,2	10,5	1,6	1200	1300	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,02	0,1	0,09	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
LCB_0032	48,5	36,7	8,7	1,7	1100	850	1300	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,06	0,1	0,14	n.d.	100	0,01	n.d.	n.d.
LCB_0033	58	31,2	8,7	1,4	990	n.d.	920	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,1	0,08	20	n.d.	90	n.d.	n.d.
LCB_0034	59	28,1	11,3	1,2	950	800	800	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,1	0,08	20	200	70	n.d.	n.d.
LCB_0035	53,7	35,7	9,4	1,6	390	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Desvio Padrão	2,0	0,03	0,1	0,12	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. (não detetado)

13. Anexo 7 (Imagens de SEM-EDS)

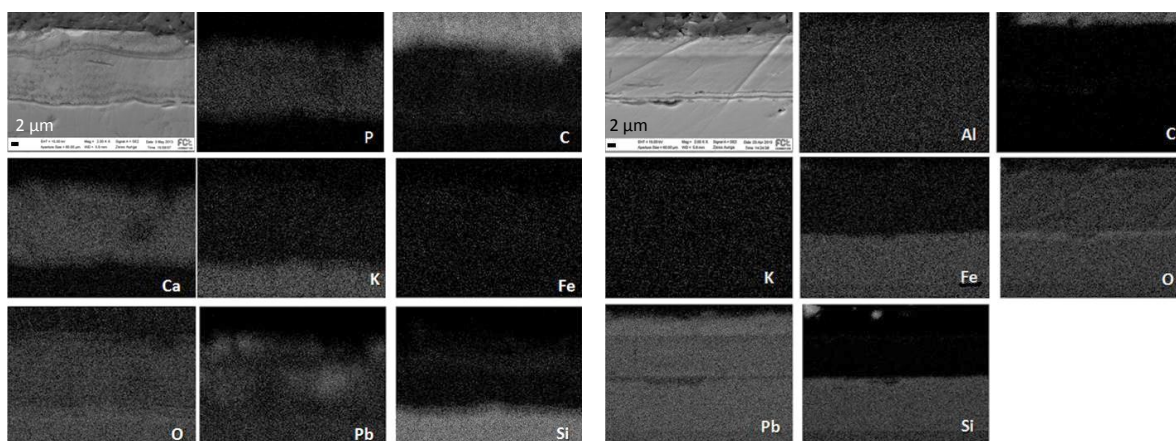
Tabela E: Esquema com as imagens de SEM-EDS de todas as amostras analisadas.





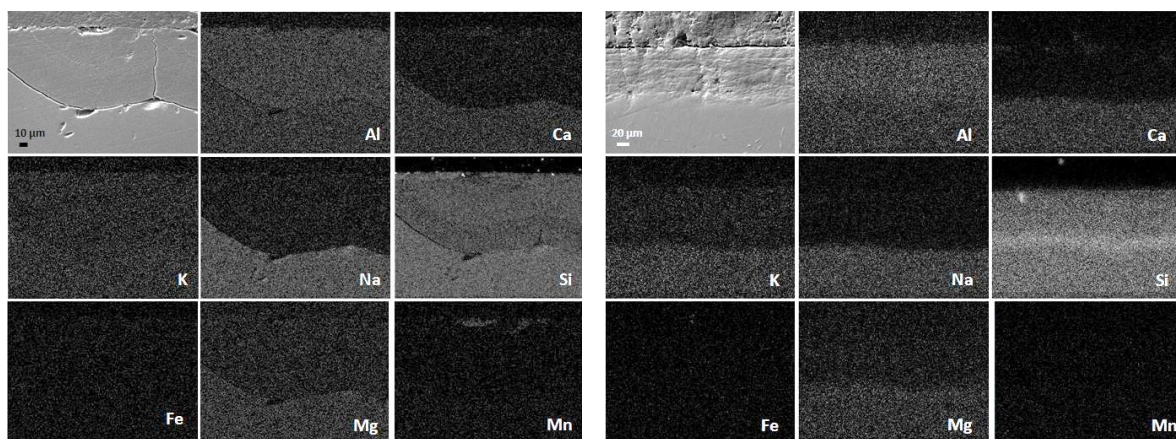
Amostra LCB_0013 (vidro de chumbo)

Amostra LCB_0013 (vidro de chumbo)



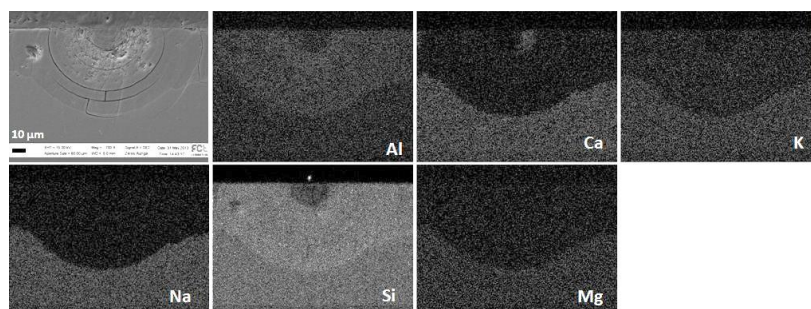
Amostra LCB_13 (vidro de chumbo)

Amostra LCB_14 (vidro de chumbo)



Amostra LCB_0037 (vidro sódico)

Amostra LCB_0040 (vidro sódico)



Amostra LCB_0041 (vidro sódico)

14. Anexo 8 (Identificação das morfologias de deterioração)

Tabela F.1: Morfologia das crostas de deterioração (coleção do séc. XVI-XVII).


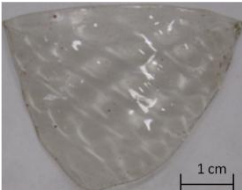
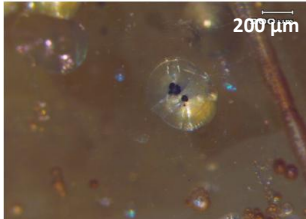
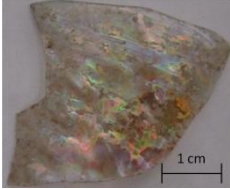
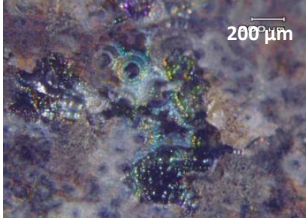

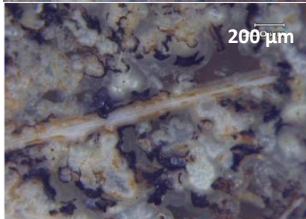
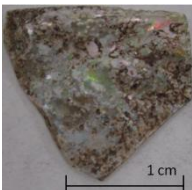
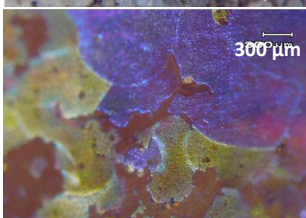
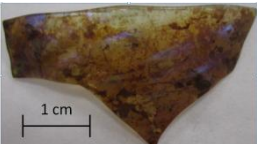
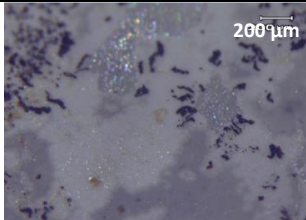
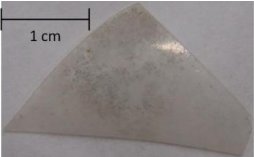
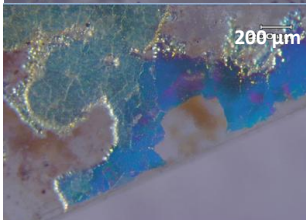
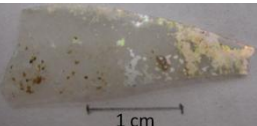
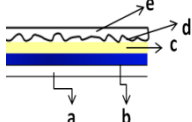
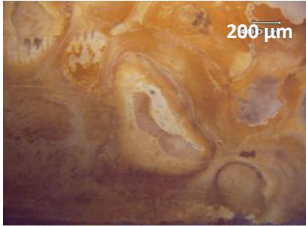
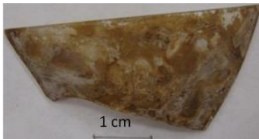
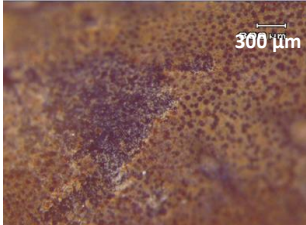
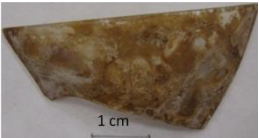




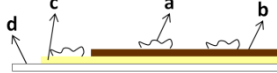
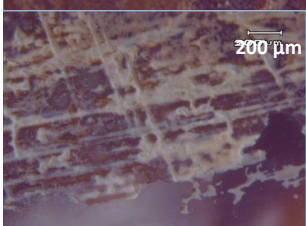
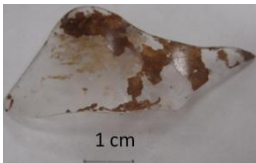
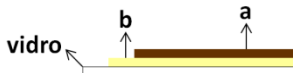

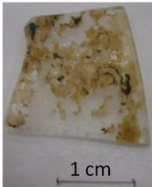
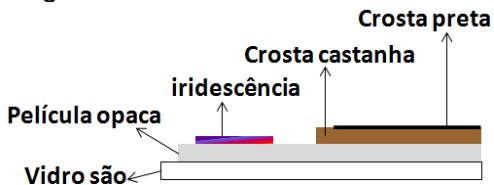

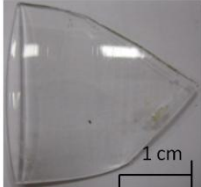
Imagens	Amostra	Observações
	 LCB_0001	Vidro que não aparenta sofrer de qualquer tipo de deterioração. Sendo possível observar as bolhas de ar que ficaram aprisionadas na massa vítrea após o arrefecimento do vidro provocadas pela falta de afinante como o arsênio, por exemplo.
	 LCB_0002	Fratura em disco com núcleo escuro (picado).
	 LCB_0003	Destacamento da camada de corrosão mais à superfície. Corrosão em forma de disco com núcleo escuro e auréola iridescente (picado).
	 LCB_0004	Crosta de corrosão marmoreada onde é possível observar diferentes colorações (branco, castanho e preto) e, em determinadas zonas é possível observar vidro transparente.
	 LCB_0012	Crosta castanha sobre lamelas iridescentes em tons de amarelo/verde sobre lamelas iridescentes em tons de azul/rosa.

Tabela F.2: Morfologia das crostas de deterioração (coleção do séc. XVII/ XVIII).

Imagens	Amostra	Observações
	 LCB_0010	A superfície do fragmento evidencia deposição de sujidade, crostas negras, crostas brancas e, mais internamente, iridescência em forma côncava.
	 LCB_0011	Estratigrafia de corrosão: Vidro intacto (a), iridescência (b), lamela amarelada fissurada (c), camada alveolar (d), crosta branca (e). 

Imagens	Amostra	Observações
	 LCB_0013	Morfologia de corrosão marmoreado com gradação de cor desde o branco até ao castanho, sendo que as mais claras estão mais internas e as mais escuras se encontram mais à superfície.
	 LCB_0013	Picado sobre a crosta de corrosão marmoreada.
	 LCB_0015	Camada iridescente distribuída heterogeneamente pela superfície do fragmento.
	 LCB_0017	Estratigrafia de corrosão: Cristalização de sais (a) sobre crosta castanha (b), sobre crosta clara (c), sobre o vidro transparente (d). 
	 LCB_0019	Estratigrafia de corrosão: Crosta castanha (a) riscada com crosta branca (b) na linha dos riscos. 
	 LCB_0020	Estratigrafia de corrosão: 
	 LCB_0022	Vidro que não aparenta sofrer de qualquer tipo de deterioração. Sendo possível observar as bolhas de ar que ficaram aprisionadas na massa vítrea após o arrefecimento do vidro provocadas pela falta de afinante como o arsénio, por exemplo.

15. Anexo 9 (Espectros de FTIR)

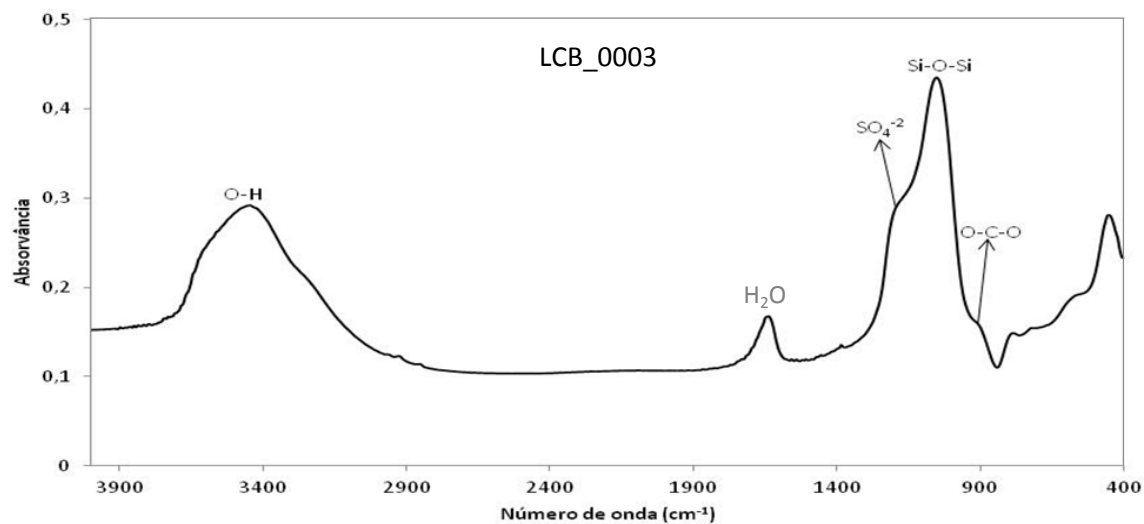


Figura B.1: Espectro de FTIR, representativo das camadas de corrosão da coleção do séc. XVI-XVII.

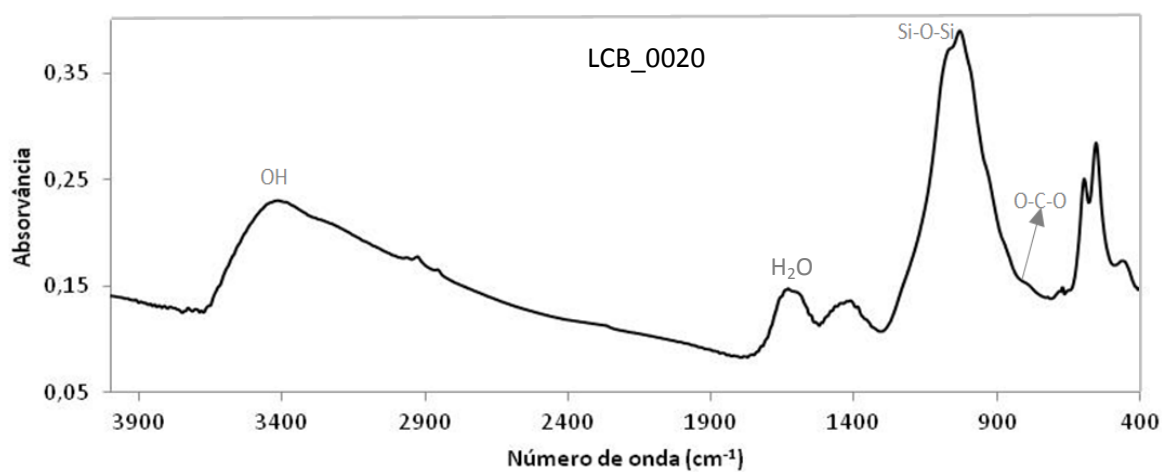


Figura B.2: Espectro de FTIR, representativo, das camadas de corrosão da coleção do vidro de chumbo (séc. XVII-XVIII).

16. Anexo 10 (Procedimentos de conservação)

Materiais:

- **Acetona PA** (*Sigma-Aldrich*).
- **Água destilada.**
- **Algodão.**
- **Bisturi.**
- **Cotonete.**
- **Etanol.**
- **Fita adesiva** (*Scotch® Magic™*).
- **Folha de melinex.**
- **Papel Japonês** (2 g/m^2).
- **Paraloide B-72®** (*Rohm & Haas*) é recomendado para qualquer tipo de intervenção em vidro arqueológico por fazer uma boa união com o vidro, tendo uma força moderada, é retratável sem por a integridade a peça em risco, por ser claro, transparente e incolor, por ser um dos polímeros conhecidos com maior estabilidade a longo prazo (mais de 100 anos) e por ser fácil de usar já que se pode ajustar a concentração do polímero adicionando solvente ou deixando-o evaporar, para além do seu baixo custo [40]. Apenas tem a desvantagem de poder criar bolhas de ar no processo de evaporação do solvente, o que neste caso, não constituiu qualquer problema porque esta particularidade não alterou a leitura das peças e não poder ser aplicado num ambiente com elevada humidade relativa (70 %) por ficar com um aspeto baço. [8, 11, 40, 4].
- **Resina epóxidica** (*HXTAL NYL-1®*) não devem ser aplicadas, diretamente, nos vidro arqueológicos uma vez que são relativamente porosos e a sua aplicação é, nestas condições, irreversível. Esta resina é de difícil dissolução. Para além disto, a resina tende a amarelecer com o tempo e quando exposta à luz ou à radiação ultra violeta e por ser mais forte que o vidro pode pôr em risco a integridade física da peça [8, 40, 41].

Métodos:

União dos fragmentos

1. Removeram-se os vestígios da fita-adesiva com um cotonete humedecido com uma solução de álcool e água a 50 % (v/v).
2. Limpou-se as linhas de fratura com um pincel macio e humidificado em acetona, de modo a eliminar possíveis sujidades e gorduras [40].
3. Determinou-se uma ordem de montagem dos fragmentos (começando-se pela base ou pelos fragmentos de maior dimensão [40].
4. Aplicou-se uma pequena quantidade de Paraloid B-72 a 60% (p/V) ao longo da linha de fratura de um dos fragmentos e, seguidamente, juntou-se e alinhou-se o outro fragmento pressionando-se um contra o outro.
5. Posteriormente colocou-se pequenas tiras de fita-adesiva bem esticadas de modo a criar pressão e para que os fragmentos não desalinhassem;
6. A peça foi deixada dentro de um saco com acetona, hermeticamente fechado, por um período de uma semana, de modo a que o Paraloid demore mais tempo a curar e, conseqüentemente, possa eliminar as bolhas de ar que se formam com a evaporação do solvente;
7. Limpou-se o excesso de PB-72 com um cotonete umedecido em acetona (processo que tem de ser rápido para que a resina não amoleça ou se dissolva) [40];
8. A fita-adesiva foi removida e os seus vestígios foram limpos conforme o ponto 1. [40];

Preenchimento parcial de lacuna

Sendo esta uma das intervenções mais polémicas no que diz respeito à área de conservação, este procedimento foi escolhido para reforçar áreas estratégicas e fornecer maior estabilidade aos artefactos [39].

1. Impregnação do papel japonês com resina epóxica por imersão.
2. Moldou-se o filme com a forma do objeto, antes da resina estar, completamente, curada.
3. Desenhou-se e, em seguida, cortou-se a película com a forma mas dimensão maior, à lacuna.
4. Fixou-se os extremos da película recortada à copa do cálice, pelo lado interior da peça, com PB-72 a 60 % em acetona (p/v).

O preenchimento ficou com um aspeto translucido, pelo que não provocou qualquer distúrbio visual, já que o vidro também se encontra levemente opacificado devido à presença de crostas de corrosão [39].

17. Anexo 11 (Resultado do preenchimento de lacuna)



Figura D: Preenchimento de lacuna (à esquerda) e desenho arqueológico (direita).